

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
ETIENNE BERNIER

RÉCUPÉRATION D'OXYGÈNE ENTRE UN ÉLECTROLYSEUR
ET UNE PILE À COMBUSTIBLE

23 JUIN 2004

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Remerciements

Je tiens à remercier le professeur Jean Hamelin pour son soutien en tant que directeur de ma recherche, son aide toujours disponible et sa complicité.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe de l'Institut de recherche sur l'hydrogène, et en particulier ceux qui ont su garder le banc d'essais sur les énergies renouvelables fonctionnel, dont Kodjo Agbossou, Alain Tessier, Alexandre Palardy, Stéphane Montembeault, Alexis Bilodeau, Mylène Robitaille et Michaël Fournier, de même que l'ensemble de l'équipe professorale du département de physique qui ont su répondre à de nombreuses questions et apporter leurs corrections à mes travaux.

J'aimerais finalement remercier l'Université du Québec à Trois-Rivières et le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada pour leur appui financier sous forme de bourses, de même que tous les organismes qui ont subventionné le banc d'essais sur les énergies renouvelables avant le début de ma recherche.

Sommaire

Ce mémoire résume mon travail de recherche sur le banc d'essais sur les énergies renouvelables de l'Institut de recherche sur l'hydrogène. Il porte sur la récupération d'oxygène entre un électrolyseur et une pile à combustible utilisés conjointement à petite échelle pour former un stockage à long terme d'énergie électrique dans un système stationnaire autonome alimenté par des énergies renouvelables. Il consiste donc à récupérer l'oxygène produit par un électrolyseur, plutôt que de le rejeter dans l'atmosphère; à le stocker dans un réservoir; et à le redonner à une pile à combustible lorsque celle-ci fonctionne, plutôt que de lui fournir de l'air comprimé. Chronologiquement, il m'a fallu faire une recherche bibliographique; assembler les composantes ajoutées à l'électrolyseur; faire le design et assembler les composantes ajoutées à la pile à combustible; présenter des résultats préliminaires dans une conférence; recueillir des données sur le fonctionnement prolongé du système; écrire un article présentant le rendement total du stockage d'hydrogène avec et sans récupération d'oxygène.

Ce mémoire est divisé en quatre parties. Dans un premier temps, j'explique quel est l'intérêt d'utiliser le stockage d'hydrogène dans un système autonome à énergies renouvelables, je décris le fonctionnement général du banc d'essais de l'IRH et je justifie l'intérêt porté à la récupération d'oxygène en donnant l'état de la recherche dans ce domaine. Dans un deuxième temps, je présente les modifications externes, internes et logicielles qui ont rendu la pile à combustible apte à fonctionner sous oxygène pur. Les modifications de l'électrolyseur sont reportées dans l'annexe 1. Dans un troisième temps, je présente la méthode expérimentale utilisée pour évaluer le rendement du stockage d'hydrogène avec et sans récupération d'oxygène, de même que les principaux résultats. Enfin, la dernière partie est une discussion portant sur l'impact qu'ont le design et les conditions d'opération des électrolyseurs et des piles à combustible sur leur rendement; sur les bienfaits théoriques de la récupération d'oxygène sur le rendement; sur le calcul du rendement maximal prévisible; et sur la possibilité de remplacer l'oxygène.

Les résultats de mes travaux ont été publiés dans les contributions suivantes :

BERNIER, E., HAMELIN, J., AGBOSSOU, K., et BOSE, T.K., « Electric round-trip efficiency of hydrogen and oxygen-based energy storage », à paraître sous peu dans le périodique *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, HE 1830.

- Cet article est présenté en annexe 3 de ce mémoire comme exigence partielle de la maîtrise en physique. Son contenu est semblable à ce mémoire dans son ensemble, avec emphase sur les résultats expérimentaux.

BERNIER, E., HAMELIN, J., AGBOSSOU, K., et BOSE, T.K., conférence intitulée : « Oxygen Recuperation in a Autonomous Renewable Energy System with Hydrogen Storage », *Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference and Trade Show*, Vancouver, Colombie-Britannique, 8-13 juin 2003.

- Ce résumé de conférence présente les résultats préliminaires qui étaient disponibles à ce moment, en mettant l'accent sur la réalisation du montage.

AGBOSSOU, K., KOLHE, M. L., HAMELIN, J., BERNIER, E. et BOSE, T. K., « Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recuperation and re-utilization », dans *Renewable Energy*, vol. 29, 2004, p. 1305-1318.

- Cet article porte sur le fonctionnement du banc d'essais et les enjeux de génie électrique qui y sont rattachés. Une de ses sections traite de la récupération d'oxygène.

AGBOSSOU, K., KOLHE, M. L., BERNIER, E., HAMELIN, J. et BOSE, T. K., conférence intitulée : « Hydrogen based renewable energy system with oxygen storage and re-utilization », *POWER-GEN Renewable Energy 2004 conference*, Las Vegas, Nevada, mars 2004.

- Ce résumé de conférence est semblable à l'article précédent.

Table des matières

Remerciements	i
Sommaire.....	ii
Table des matières	iv
Index des figures.....	v
Index des tableaux	v
Nomenclature	vi
Introduction	1
Problématique des systèmes autonomes à énergies renouvelables	1
Fonctionnement du BEER.....	3
Objectif de la recherche	4
Structure du mémoire	6
Chapitre 1 Revue bibliographique.....	7
Chapitre 2 Adaptation de la PEMFC.....	16
2.1 Description de la PEMFC.....	16
2.2 Acheminement de l'oxygène à la PEMFC	18
2.3 Modifications de la PEMFC	20
2.4 Modifications logicielles	22
2.5 Suggestions d'amélioration	24
Chapitre 3 Évaluation du rendement	26
3.1 Pertinence du rendement total comme variable d'étude.....	26
3.2 Choix des conditions expérimentales	28
3.3 Procédure expérimentale	29
3.4 Résultats	31
Chapitre 4 Discussion.....	32
4.1 Facteurs influençant le rendement total.....	33
4.2 Bienfaits de la récupération d'oxygène	35
4.3 Prévisions de rendement	37
4.4 Rendement et choix des réactifs	42
Conclusion.....	45
Bibliographie	47
Annexe 1 Montage de récupération d'oxygène.....	49
A1.1 Compression et stockage de l'oxygène	49
A1.2 Modifications de l'électrolyseur	53
A1.3 Programme de contrôle.....	55
A1.4 Designs rejetés.....	60
Annexe 2 Effet simulé de l'enrichissement d'oxygène dans une PEMFC.....	62
Annexe 3 Article présenté comme exigence partielle de la maîtrise en physique	63

Index des figures

Figure 1.1 : Courbes de polarisation de la PEMFC selon la concentration d'oxygène.....	10
Figure 2.1 : Configuration originale du circuit d'oxydant	17
Figure 2.2 : Montage de re-circulation de l'oxygène dans la PEMFC	19
Figure 4.1 : Pertes de la conversion électricité-hydrogène-électricité	33
Figure A1.1 : Schéma de récupération de l'oxygène	50
Figure A1.2 : Circuit électrique du montage de récupération d'oxygène	54
Figure A1.3 : Interface graphique de contrôle de la récupération d'oxygène	56
Figure A1.4 : Programme de contrôle de la récupération d'oxygène.....	57
Figure A1.5 : Boucle d'entrées-sorties	58
Figure A1.6 : Machine d'état.....	59

Index des tableaux

Tableau 3.1 : Paramètres du sous-système d'hydrogène dans le BEER	27
Tableau 3.2 : Données brutes correspondant au tableau 2 de l'article	31

Nomenclature

barg	Bar, pression relative à l'atmosphère
slpm	Litres standard par minute, débit massique de gaz
BEER	Banc d'essais sur les énergies renouvelables de l'IRH
CC	Courant continu
H ₂	Hydrogène
IRH	Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières
O ₂	Oxygène
PEMFC	Pile à combustible à membrane échangeuse de protons
VRB	Batterie à oxydo-réduction de vanadium
$V_{cell}(el.)$	Tension moyenne des cellules d'un électrolyseur
$V_{cell}(f.c.)$	Tension moyenne des cellules d'une pile à combustible
η_{total}	Rendement total d'un système électrochimique rechargeable
$\eta_I(el.)$	Rendement faradique (en courant) d'un électrolyseur
$\eta_I(f.c.)$	Rendement faradique (en courant) d'une pile à combustible
$\eta_{BoP}(el.)$	Rendement de l'appareillage auxiliaire d'un électrolyseur
$\eta_{BoP}(f.c.)$	Rendement de l'appareillage auxiliaire d'une pile à combustible
$\eta_{gas}(el.)$	Rendement de manutention des gaz d'un électrolyseur
$\eta_{gas}(f.c.)$	Rendement de manutention des gaz d'une pile à combustible

Introduction

Problématique des systèmes autonomes à énergies renouvelables

Les sources d'énergies renouvelables éolienne et solaire ne produisent pas leur puissance de façon prévisible; elles ne sont surtout pas aptes à suivre la demande d'une charge électrique, elle-même imprévisible. Pour un réseau électrique qui se doit d'être fiable, cela implique qu'à tout moment une source d'appoint doit être prête à prendre le relais instantanément, et doit elle-même pouvoir fournir toute la charge, au cas où la demande de pointe surviendrait lors d'une période sans soleil ni vent. Ces énergies renouvelables ne représentent donc pas une solution durable, à moins que l'on puisse les stocker avec un coût économique et environnemental raisonnable, de manière à pouvoir suivre la charge électrique. Chez Hydro-Québec, le problème ne se fait pas sentir, d'abord parce que le taux de pénétration de l'énergie éolienne est très faible dans le réseau national, et ensuite parce que les grands réservoirs hydroélectriques peuvent être utilisés pour le stockage. Par contre, dans les réseaux autonomes, comme certains villages inuits pourtant bien venteux, la problématique du stockage est bien réelle et empêche le remplacement d'une production pourtant coûteuse à partir des énergies fossiles par la production éolienne.

La production électrique en région éloignée présente une problématique intéressante. Une solution étudiée chez Hydro-Québec est le jumelage éolien-diesel à haute pénétration sans stockage¹. Cela consiste à utiliser une éolienne surdimensionnée pour la charge en plus des générateurs diesel existants. Les générateurs diesel peuvent être arrêtés lorsqu'il vente de façon régulière, mais les clients doivent être prêts à subir une panne électrique, le temps de démarrer les moteurs, si le vent s'arrête brusquement.

¹ Ce projet est dirigé par Bernard Saulnier de l'IREQ à Varennes. Des résultats sont disponibles, entre autres, sur le site Internet du « Wind Diesel 2002 Workshop », Anchorage, Alaska, 23-24 septembre 2002. http://www.eere.energy.gov/windpoweringamerica/wkshp_2002_wind_diesel.html

Une alternative consiste à ajouter des batteries au système, de manière à fournir la charge lors d'arrêts courts de la production éolienne, alors que les générateurs peuvent fonctionner lors des arrêts prolongés seulement, économisant un peu plus de carburant. Cependant, ces batteries sont difficiles à rentabiliser à partir des économies de carburant additionnelles seulement, lorsqu'on ajoute les coûts d'un chargeur, d'un onduleur et de l'entretien. Une solution idéale serait exempte d'énergies fossiles, ce qui nécessiterait une forme de stockage à long terme, correspondant à quelques jours d'autonomie, soit la plus longue durée probable d'une panne de vent.

La combinaison d'un électrolyseur et d'une PEMFC constitue une telle forme de stockage à long terme. L'électrolyseur peut convertir la puissance excédentaire de l'éolienne en hydrogène, accumulant des réserves, alors que la PEMFC peut reconvertir cet hydrogène en électricité pour fournir la charge. Parce que la durée maximale de stockage ne dépend que de la taille des réservoirs d'hydrogène, qui coûtent potentiellement moins cher que les batteries par kWh de capacité, cette solution devient favorable lorsque la durée de stockage demandée tend vers l'infini. Cela n'indique aucunement la rentabilité de cette solution, un sujet qui déborde du cadre de ce mémoire. Il suffit de noter que le jumelage éolien-hydrogène n'est rentable que s'il peut livrer de l'électricité à coût moindre que le jumelage éolien-diesel sans stockage.

Dans un système autonome de petite taille, par exemple un chalet isolé ou une antenne de télécommunications située en montagne, les coûts d'acheminement du carburant et d'entretien d'un système de production thermique d'électricité peuvent être beaucoup plus élevés que l'investissement initial. Il devient donc particulièrement intéressant d'y implanter un système complètement autonome, ce que le jumelage éolien-hydrogène peut accomplir. Cela crée un créneau commercial où l'hydrogène peut être introduit de façon compétitive malgré le coût élevé actuel de l'électronique de puissance, des électrolyseurs et surtout des piles à combustible. Le banc d'essais sur les énergies renouvelables (BEER) de l'IRH vise directement ce marché.

Fonctionnement du BEER

Le BEER² fonctionne depuis l'an 2000 à partir d'une éolienne Bergey³ de 10 kW, du modèle Excel BWC; de panneaux solaires de 1 kW; de batteries; d'un électrolyseur Stuart⁴ de 5 kW, un prototype fonctionnant en CC; et d'une PEMFC Mark V de Ballard⁵, un prototype discontinué, dont la puissance nominale est de 5 kW. Transplanté dans un endroit beaucoup plus venteux, ce système pourrait fournir une charge dont la puissance nominale est 5 kW et la puissance moyenne est 1 kW sans interruption, sans carburant et avec très peu d'entretien. Selon les recherches précédentes de l'IRH, le système est fiable, sécuritaire et automatisable, conditions nécessaires à son implantation en milieu éloigné⁶.

Dans le BEER, les batteries servent à stabiliser la tension du bus qui relie tous les appareils en courant continu (CC), en plus de fournir un stockage tampon à court terme permettant de diminuer le nombre de démarrages de la PEMFC. Malheureusement, ces batteries nécessitent beaucoup d'entretien et contiennent des métaux lourds. Pourtant, elles sont difficilement remplaçables, car elles permettent de diminuer la taille de la PEMFC, puisque celle-ci n'a plus à fournir la puissance de pointe de la charge, mais seulement sa puissance moyenne. La présence des batteries permet de régler les démarrages de l'électrolyseur et de la PEMFC selon l'état de charge de celles-ci. Ainsi, lorsqu'il vente les batteries se chargent lentement, jusqu'à ce que l'électrolyseur démarre et absorbe les excédents d'énergie. Lorsqu'il cesse de venter les batteries se déchargent jusqu'à ce que la PEMFC démarre et alimente elle-même la charge. La puissance transférée à l'électrolyseur et demandée à la PEMFC est déterminée par le programme de contrôle, et imposée par des convertisseurs CC-CC.

² Pour un schéma, voir la figure 1 de l'article en annexe 3.

³ Bergey Wind Power, 2001 Priestley Ave., Norman, OK 73069, USA. <http://www.bergey.com/>

⁴ Stuart Energy, 5101 Orbitor Drive, Mississauga (ON), Canada L4W 4V1. <http://www.stuartenergy.com>

⁵ Ballard Power Systems, 4343 North Fraser Way, Burnaby (BC), Canada V5J 5J9. <http://www.ballard.com>

⁶ Une liste à jour des publications sur le BEER est disponible sur Internet à l'adresse <http://irh.uqtr.ca/realisations/energies/index.php>

Il ne vente pas toujours suffisamment à Trois-Rivières pour faire fonctionner le BEER normalement, c'est-à-dire comme il fonctionnerait dans un endroit suffisamment venteux pour qu'il soit économiquement raisonnable de l'installer. Une source de puissance programmable Elgar⁷ de 10 kW, modèle SmartWave, est utilisée pour simuler les conditions de ce fonctionnement normal. Dans ce cas, l'hydrogène sert exclusivement de stockage à long terme, et la PEMFC ne démarre que lors de pannes prolongées de vent. Conséquemment, beaucoup moins d'énergie transite par le réservoir d'hydrogène que par les batteries, surtout si le vent est régulier. Toutefois, un système basé sur des batteries seulement serait inacceptable, car celles-ci pourraient se vider complètement et causer une panne si le vent venait à manquer pendant plus de quelques dizaines d'heures. Pour les batteries, la PEMFC est un ajout de capacité bien plus qu'un ajout de puissance.

La production de 1 m³ d'hydrogène dans l'électrolyseur s'accompagne de la conversion de 1 kg d'eau en ½ m³ d'oxygène, alors que sa consommation dans la PEMFC s'accompagne de la conversion de ½ m³ d'oxygène en 1 kg d'eau. Cela découle évidemment de la loi de la conservation de la masse et de la loi des gaz parfaits. Lorsque l'oxygène de l'électrolyseur est rejeté dans l'atmosphère, la PEMFC le reprend sous forme d'air comprimé. L'atmosphère joue ainsi le rôle de réservoir et son bilan d'oxygène reste neutre. Par contre, il est aussi possible de récupérer l'oxygène de l'électrolyseur, de le stocker dans un réservoir, et de le redonner à la PEMFC lorsque celle-ci fonctionne. Cette idée constitue le point de départ de ce travail de recherche dont l'aboutissement est la publication de l'article en annexe 3 de ce mémoire.

Objectif de la recherche

L'objectif de ce projet de recherche est de récupérer l'oxygène produit par l'électrolyseur du BEER et de le redonner à la PEMFC lorsque celle-ci fonctionne, et de quantifier le gain de performance résultant des modifications apportées. On note que l'oxygène produit par l'électrolyseur alcalin est très pur. Cependant, il n'est disponible qu'à

⁷ Elgar Electronics Corp., 9250 Brown Deer Road, San Diego, CA 92121, USA. <http://www.elgar.com/>

pression atmosphérique, ce qui nécessite de le comprimer. Dans la PEMFC, l'oxygène est consommé à un rythme proportionnel au courant électrique tiré. Par contre, un débit d'oxydant supérieur est nécessaire pour chasser l'eau produite par la réaction électrochimique et celle ajoutée par entraînement électroosmotique. Deux façons sont proposées pour fournir l'oxygène à la PEMFC sans que celle-ci ne le consomme plus vite que la moitié du débit auquel elle consomme l'hydrogène : l'enrichissement et la re-circulation. Avec enrichissement, l'oxydant de la PEMFC est un mélange d'oxygène et d'air, la quantité d'oxygène étant proportionnelle au courant produit et l'air étant ajouté pour évacuer l'eau produite. Avec re-circulation, l'oxygène est continuellement pompé dans la PEMFC, de manière à éliminer lui-même l'eau produite.

La première étape du projet est la réalisation du montage, incluant un système d'enrichissement ou de re-circulation d'oxygène dans la PEMFC. Une fois le montage complété, la récupération de l'oxygène doit se faire automatiquement lorsque celui-ci est disponible et elle ne doit pas perturber le fonctionnement de l'électrolyseur. Ensuite, l'oxygène doit être comprimé et purifié de manière à être de qualité suffisante pour la PEMFC et le réservoir. L'oxygène doit être fourni à la PEMFC automatiquement lorsque celle-ci fonctionne de la façon qui maximise son rendement pour un coût raisonnable. Il doit être possible de retourner à un fonctionnement sans oxygène.

La deuxième étape du projet consiste à évaluer la performance du BEER avec et sans récupération d'oxygène. Cette analyse peut comprendre l'analyse de la pureté de l'oxygène, le bilan énergétique et le bilan économique.

Le design, l'assemblage, l'automatisation et l'évaluation ont été réalisés par l'auteur du présent mémoire, sauf pour les exceptions suivantes :

- Le choix des principales composantes est fait par le professeur Jean Hamelin.
- La tuyauterie reliant le montage au réservoir extérieur est réalisée par un plombier.
- Michaël Fournier et Alexis Bilodeau sont disponibles pour modifier les programmes gérant la PEMFC et le microcontrôleur de son survolteur.
- Les techniciens de l'IRH sont disponibles pour tester, souder, analyser les gaz, *etc.*

Structure du mémoire

La structure de ce mémoire correspond aux objectifs du projet. Le premier chapitre présente l'état de la recherche sur la récupération d'oxygène. Le deuxième chapitre décrit en détail le design et le fonctionnement de la partie du montage associée à la PEMFC, alors que l'annexe 1 concerne celle qui est associée à l'électrolyseur. Le troisième chapitre présente la méthode de mesure du rendement total, qui a été utilisée pour évaluer la performance du système. L'article en annexe 3 présente les résultats. Le quatrième chapitre prend la forme d'une discussion approfondissant certains sujets abordés dans l'article.

Cet article, dont les coauteurs sont Jean Hamelin, Kodjo Agbossou et Tapan K. Bose, s'intitule « Electric Round-Trip Efficiency of Hydrogen and Oxygen-Based Energy Storage ». Il a été soumis le 20 octobre 2003 et a été accepté pour publication le 1^{er} février 2004 par la revue *International Journal of Hydrogen Energy*. Certains résultats préliminaires ont été présentés lors d'une conférence à Vancouver⁸ et dans une autre publication⁹.

⁸ E. Bernier, J. Hamelin, K. Agbossou, et T.K. Bose, conférence intitulée : « Oxygen Recuperation in a Autonomous Renewable Energy System with Hydrogen Storage », *Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference and Trade Show*, Vancouver, Colombie-Britannique, 8-13 juin 2003.

⁹ K. Agbossou, M. L. Kolhe, J. Hamelin, E. Bernier, et T. K. Bose, « Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recuperation and reutilization » dans *Renewable Energy*, vol. 29, 2004, p. 1305-1318.

Chapitre 1 Revue bibliographique

Selon les objectifs du projet, la récupération d'oxygène se fait sans affecter le fonctionnement du BEER. Il n'est pas jugé pertinent de discuter ici des systèmes d'énergies renouvelables ni des technologies de l'hydrogène en général. Par ailleurs, cela a déjà été fait dans le mémoire de M. Fournier¹⁰.

De plus, il est supposé que le lecteur connaisse le principe de fonctionnement général d'une PEMFC. En particulier, il devrait connaître l'existence d'une cathode composée de : une couche catalytique transformant l'oxygène en eau; une couche de diffusion transportant l'oxygène et les électrons dans un sens et l'eau dans l'autre; et une plaque bipolaire contenant des canaux permettant de faire circuler l'oxydant humide. Il convient donc de limiter la présente recherche bibliographique aux besoins en oxydant de la PEMFC et à l'effet que la concentration d'oxygène dans l'oxydant peut avoir sur la performance de celle-ci, ainsi qu'à la motivation derrière le projet de récupération d'oxygène.

Le mémoire de M. Fournier contient des données précieuses concernant la PEMFC du BEER. De plus, il constitue à lui seul l'essentiel de l'état de la recherche sur la récupération d'oxygène. Il justifie le présent projet en concluant que la récupération d'oxygène est absente de la littérature, et qu'il serait pourtant intéressant de la réaliser expérimentalement¹¹.

Le potentiel théorique généré lors de la réaction entre l'hydrogène (H_2) et l'oxygène (O_2) pour produire de l'eau (H_2O) est donné par l'équation de Nernst¹² :

¹⁰ M. Fournier, *Utilisation rationnelle de la pile à combustible dans un système de production autonome d'électricité*, mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 2003, chapitre 1.

¹¹ *Ibid.*, p. 106.

¹² *Fuel Cell Handbook* (5^e édition), EG&G Services, Parsons Inc., Science Applications International Corporation, Morgantown, West Virginia, U.S. Department of Energy, 2000, p. 2-3.

$$E = E^o + (RT/2F) \ln \left(\frac{P_{[H_2]} P_{[O_2]}^{1/2}}{P_{[H_2O]}} \right), \quad (1.1)$$

où E est le potentiel théorique d'une cellule de la PEMFC, $E^o = 1.229$ V est le potentiel théorique standard, $R = 8.314\,472$ J mol⁻¹ K⁻¹ est la constante universelle des gaz¹³, $F = 96\,485.3383$ C mol⁻¹ est la constante de Faraday¹⁴, T est la température absolue de la réaction. Les pressions partielles $P_{[H_2]}$, $P_{[O_2]}$, et $P_{[H_2O]}$ sont exprimées en atmosphères. Cette équation permet de prédire de meilleurs rendements en augmentant la concentration d'oxygène dans l'oxydant, puisque cela en augmente la pression partielle¹⁵.

Le débit d'oxydant a la double fonctionnalité d'évacuer les surplus d'eau produits dans la PEMFC et d'assurer une concentration d'oxygène suffisante à la sortie des canaux d'oxydant. En effet, lorsque la PEMFC puise son oxygène de l'air, la concentration d'oxygène décroît le long des canaux, puisque la PEMFC le consomme¹⁶. On peut constater que sous oxygène pur, la concentration d'oxygène est 100 % tout le long des canaux. Dans ce cas particulier, le débit d'oxydant ne sert seulement qu'à chasser l'eau produite.

L'humidification de l'oxydant se fait à l'intérieur de la PEMFC du BEER. La récupération de l'excédent d'eau se fait à la sortie des cellules. Cette eau sert à la fois à l'humidification et au refroidissement avant d'être évacuée¹⁷. Le renversement de la polarité d'une cellule est le mode de défaillance le plus fréquent de la PEMFC. Il a souvent comme cause première une mauvaise gestion de l'eau dans la PEMFC¹⁸. Une variation sporadique du débit d'oxydant peut aider à la gestion de l'eau dans la PEMFC. Cette façon de faire est implantée dans le programme qui gère la PEMFC du BEER¹⁹. On

¹³ *The NIST Reference on Constants, Units, and Uncertainty*. <http://physics.nist.gov/cuu/index.html>

¹⁴ *Ibid.*

¹⁵ M. Fournier, *Utilisation rationnelle de la pile à combustible*, op. cit., p. 23.

¹⁶ *Ibid.*

¹⁷ *Ibid.*, p. 33.

¹⁸ *Ibid.*, p. 29.

¹⁹ *Ibid.*, chapitre 3.

peut en déduire que la récupération d'oxygène doit s'intégrer harmonieusement à la gestion de l'eau de la PEMFC.

La performance de la PEMFC du BEER en fonction de la concentration initiale d'oxygène dans son oxydant a déjà été évaluée. Ses courbes de polarisation sont connues pour les concentrations d'oxygène suivantes : 21 %, 40 %, 60 %, 80 % et 100 %. Ces données ont été prises dans les conditions suivantes : température de 72 ± 2 °C; pression d'hydrogène et d'oxydant de 343 kPa; débit d'oxydant de 275 slpm; et patron de courant intermittent afin de minimiser l'accumulation d'eau²⁰. Les points expérimentaux obtenus sont reproduits à la figure 1.1 ci-dessous.

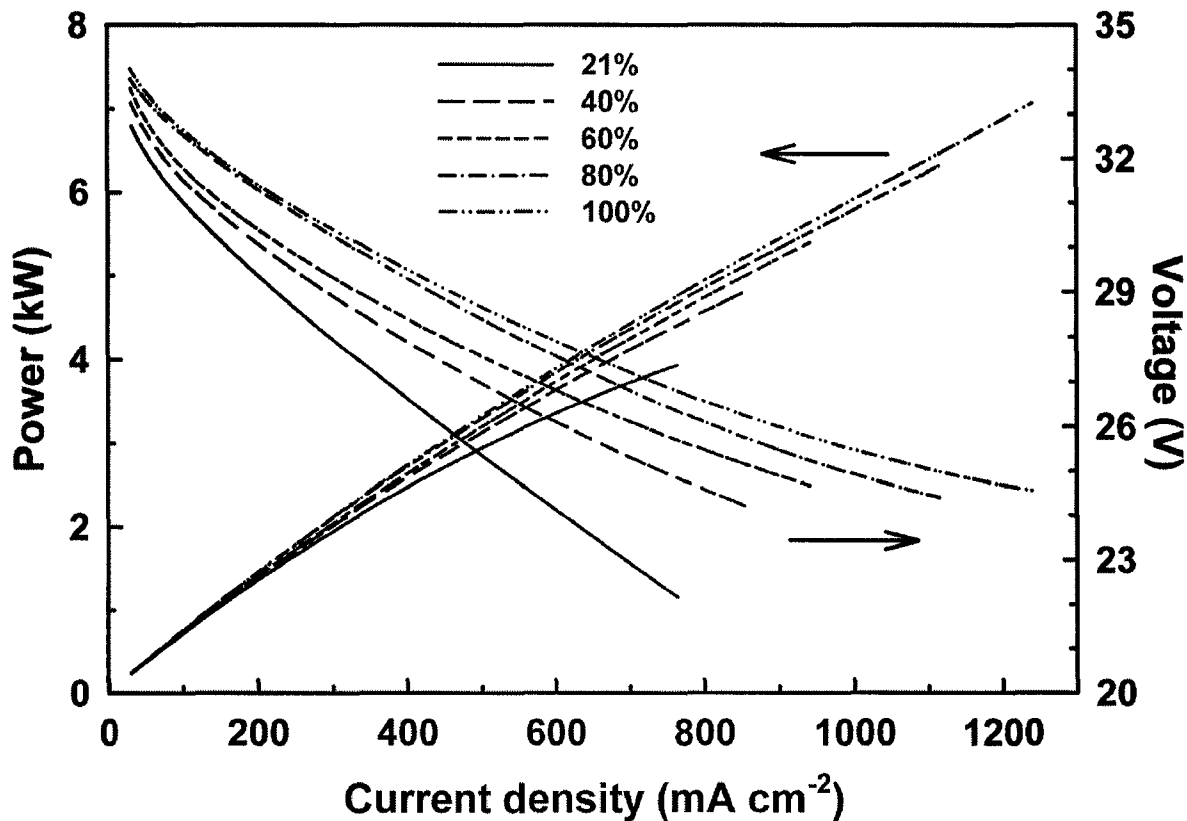


Figure 1.1 : Courbes de polarisation de la PEMFC selon la concentration d'oxygène

²⁰ *Ibid.*, p. 81.

Sur cette figure, l'écart entre les courbes de polarisation croît à mesure que la densité de courant augmente, ce qui ne s'explique pas à l'aide de l'équation 1.1. Ce résultat s'expliquerait plutôt par la polarisation de concentration. La densité de courant à laquelle cet effet devient apparent augmente en fonction de la concentration d'oxygène. Conséquemment, une plus grande concentration d'oxygène permet une plus grande densité de puissance ou un meilleur rendement à puissance constante²¹.

Il est envisageable de coupler la PEMFC à un système d'enrichissement d'oxygène, comme l'adsorption modulée en pression, les membranes perméables sélectives et la récupération d'oxygène d'un électrolyseur. Ce couplage n'est avantageux que si l'excédent d'énergie produit par la PEMFC dépasse l'énergie de compression additionnelle nécessaire pour le système d'enrichissement. Dans l'étude de M. Fournier, cette énergie de compression est estimée en supposant que tous les compresseurs ont un rendement adiabatique de 63 %²².

Selon cette étude, seule la récupération d'oxygène apporte un bilan énergétique positif, avec enrichissement et avec re-circulation. C'est la re-circulation qui nécessite le moins d'énergie de compression²³. La re-circulation permet une puissance nette de plus de 5500 W avec un rendement de 52 %; l'enrichissement permet une puissance nette de près de 3500 W avec un rendement de 46 %; et l'air seul permet une puissance nette de 3000 W avec un rendement de 41 %^{24 25}. La re-circulation est donc nettement avantageuse.

Pour l'élimination de l'eau produite et des impuretés, il est conseillé d'installer une trappe à eau et un filtre dé-ionisant à toute boucle de re-circulation²⁶. Toutefois, les impuretés ont un impact minimal du côté cathodique car l'oxygène, contrairement à l'hydrogène, peut en oxyder la plupart. Il faut cependant éviter l'accumulation

²¹ *Ibid.*, p. 84.

²² *Ibid.*, p. 92.

²³ *Ibid.*, p. 94.

²⁴ Ces rendements sont basés sur le pouvoir calorifique inférieur.

²⁵ D'après la figure 4-7 dans : *Ibid.*, p. 93.

²⁶ *Ibid.*, p. 90.

d'hydrocarbures pouvant être laissés par un compresseur²⁷. On pourrait aussi ajouter que l'eau étant produite de ce côté de la PEMFC, elle contribue peut-être aussi à rincer la cathode de ses impuretés.

L'analyse de M. Fournier permet de justifier la récupération d'oxygène par le gain de rendement et le gain de densité de puissance qui peut être obtenu dans la PEMFC. De son propre aveu, seule une vérification expérimentale permettrait de bien comprendre les bénéfices de la récupération d'oxygène, étant donné la complexité du BEER. On remarque que les aspects suivants ont été négligés : l'énergie nécessaire à comprimer l'oxygène à la sortie de l'électrolyseur n'est pas fournie par la PEMFC, puisque celle-ci ne fonctionne jamais en même temps que l'électrolyseur; la pression d'oxydant de la PEMFC peut être optimisée afin de diminuer l'énergie de compression; les compresseurs n'ont pas nécessairement tous le même rendement; la distribution de densité de courant n'est pas uniforme dans une PEMFC; la polarisation de concentration n'est pas nécessairement aussi prononcée dans toutes les PEMFC.

Le lien entre la concentration d'oxygène, la polarisation de concentration, la distribution de densité de courant et la tension d'une cellule est analysable par simulation informatique. Le modèle tridimensionnel de Torsten Berning peut calculer la distribution de la densité de courant sur toute la membrane, en tenant compte du transport de l'oxygène dans le sens de la diffusion (première dimension), le long des canaux (deuxième dimension) et en allant sous les crêtes entre les canaux (troisième dimension)²⁸. Des extraits de ces travaux sont reproduits dans l'annexe 2 de ce mémoire.

La figure 2.8 de l'annexe 2 montre la distribution de la concentration d'oxygène sur la surface catalytique d'une PEMFC pour six valeurs du courant total. On remarque que la concentration diminue en fonction du courant, et que cette diminution est relativement uniforme sur la surface. Cependant, sur une échelle logarithmique comme dans l'équation 1.1, cette diminution est beaucoup plus prononcée sous les crêtes que dans le centre du

²⁷ *Ibid.*, p. 32.

²⁸ T. Berning, *Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell*, thèse de doctorat, Université de Victoria, 2002.

canal. Le potentiel de la cellule étant unique, cette non-uniformité du potentiel théorique, qui croît avec le courant, doit être compensée par une non-uniformité croissante des pertes résistives, et donc de la distribution de la densité de courant. C'est ce qu'on observe sur la figure 2.10 de l'annexe 2. La polarisation de concentration découle simplement de la loi d'Ohm.

Le modèle informatique réagit, entre autres, à une variation de la concentration, du débit, ou de la pression de l'oxydant²⁹. Les pages 99 et 100 de l'annexe 2 discutent de l'effet de l'enrichissement d'oxygène. Sur la figure 3.11 de l'annexe 2, on voit à droite que l'enrichissement d'oxygène n'affecte pas particulièrement les courbes de polarisation, tant qu'il n'y a pas de polarisation de concentration. À gauche, on voit que la concentration d'oxygène sur la surface catalytique est une fonction linéaire du courant et de la concentration initiale d'oxygène. La pente de cette fonction, 0.1 A^{-1} sur cette figure, est indépendante de la pression. Il convient ici de faire une analyse personnelle de ces résultats.

- Puisque la concentration d'oxygène sur la surface catalytique est une fonction linéaire du courant et de la concentration initiale d'oxygène, il doit en être de même pour les courbes de la figure 2.8 de l'annexe 2. Ainsi, même si les six graphes ont été obtenus avec une concentration initiale d'oxygène de 21 % et six densités de courant différentes, elles auraient très bien pu correspondre à un courant unique, 1.0 A/cm^2 par exemple, et six concentrations initiales d'oxygène, soit 29 %, 27 %, 25 %, 23 %, 21 % et 19 % respectivement. Par conséquent, les graphes de la figure 2.10 de l'annexe 2 pourraient correspondre à un courant unique de 1.0 A/cm^2 et à trois concentrations initiales d'oxygène, soit 29 %, 23 % et 17 % respectivement.

²⁹ *Ibid.*, p. 90-100.

- À toutes fins pratiques, l'enrichissement d'oxygène garantit ainsi l'uniformité de la densité de courant, ce qui minimise les pertes résistives, et élimine donc la polarisation de concentration. Une augmentation de pression ne permet pas cela. Cette différence assure qu'il sera toujours préférable d'enrichir l'air plutôt que de le comprimer, et qu'il n'est pas nécessairement avantageux de faire les deux.
- Contrairement à la PEMFC du BEER, la PEMFC de la figure 3.11 de l'annexe 2 atteint sa puissance maximale, qui survient environ au point (1.0 A/cm^2 , 0.4 V par cellule), avant d'atteindre sa limite de diffusion. L'enrichissement d'oxygène serait donc peu bénéfique pour cette PEMFC. Il est nettement plus bénéfique lorsque la polarisation de concentration est rencontrée avant l'atteinte de la puissance maximale, ce qui ne correspond visiblement pas à toutes les PEMFC.
- En conséquence, dans le design d'une cellule de PEMFC, il est primordial d'installer une couche de diffusion suffisamment poreuse pour l'oxydant utilisé et selon la pression de fonctionnement choisie. Sinon, l'effet désiré de cette couche, qui est d'acheminer l'oxydant dans les endroits les moins accessibles de la membrane, sera annulé justement lorsqu'il est le plus nécessaire, c'est-à-dire à haut régime. En pratique, cet objectif sera forcément plus facile à atteindre sous oxygène pur, puisque la diffusion y est grandement facilitée. Le coût d'une PEMFC conçue pour l'oxygène pur aura donc tendance à être plus bas qu'une PEMFC conçue pour l'air.

Si la récupération d'oxygène a un effet bien connu sur les courbes de polarisation de la PEMFC, ses répercussions sur le BEER entier, un système complexe, sont moins connues. Par exemple, faut-il profiter du gain de densité de puissance de la PEMFC et limiter le rendement, ou bien profiter du gain de rendement et limiter la puissance? Habituellement, un article de source expérimentale limite son interprétation aux courbes de polarisation, alors qu'un article qui traite de systèmes entiers se limite à la rhétorique, ce qui demande une vérification expérimentale.

Mitlitsky *et al*³⁰, qui traitent des PEMFC réversibles plutôt que des systèmes avec électrolyseur séparé, sont en faveur de la récupération d'oxygène dans les systèmes où le stockage d'oxygène ne pose pas de risque de sécurité. Dans ce cas, la récupération d'oxygène augmente la performance par unité de surface de membrane; élimine le compresseur d'oxydant; permet le fonctionnement en circuit fermé, minimisant l'entretien; permet une efficacité légèrement plus élevée; mais requiert 50 % de plus de réservoirs. Implicitement, ils ont donc choisi de profiter du gain de densité de puissance. Pour les applications stationnaires, ils ont aussi une préférence pour le remplacement de l'oxygène par le brome ou le chlore. Cela permet d'augmenter le rendement de façon considérable, mais augmente aussi le poids, la toxicité et la corrosion.

Varkaraki *et al*³¹, qui ont fait le design d'un système semblable au BEER, font aussi référence à la récupération d'oxygène. Pour eux, celle-ci permet soit d'augmenter l'efficacité de la PEMFC, soit de diminuer son coût. L'élimination du compresseur d'air représente pour eux une économie d'énergie allant jusqu'à 12 %. Sans azote à humidifier, il y a aussi une économie d'énergie dans la section d'humidification³². Ils estiment que la récupération d'oxygène pourrait faire passer le rendement de leur PEMFC de 35 % à 50 % (basé sur pouvoir calorifique supérieur), ce qui fait que le volume d'oxygène à stocker pourrait être équivalent au volume d'hydrogène à stocker en moins et que l'électrolyseur pourrait être choisi plus petit. Le coût du stockage d'oxygène pourrait donc être compensé par l'élimination du compresseur d'air et par une réduction du coût du réservoir d'hydrogène et de l'électrolyseur. Plutôt que de profiter du gain de rendement, ils ont choisi de profiter de la récupération d'oxygène pour diminuer le coût de la PEMFC, ce qui est économiquement avantageux pour eux. Implicitement, ils ont également choisi de profiter du gain de densité de puissance, ce qui sacrifie les autres gains. Leur design ne fait aucune référence à la re-circulation d'oxygène ni à la gestion de l'eau produite dans la PEMFC.

³⁰ F. Mitlitsky, B. Myers et A. H. Weisberg, « Regenerative Fuel Cell Systems » dans *Energy & Fuels*, vol. 12, n° 1, 1998, p. 56-71.

³¹ E. Varkaraki, N. Lymberopoulos et A. Zachariou, « Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications » dans *Journal of Power Sources*, n° 118, 2003, p.14-22.

³² L'humidification peut pourtant se faire sans consommation d'énergie électrique.

En conclusion, la récupération d'oxygène se justifie par le gain de rendement de 5 % (avec enrichissement) ou de 11 % (avec re-circulation) prédit par M. Fournier. Ce gain provient en partie de la réaction électrochimique et en partie du compresseur d'air qui alimente la PEMFC. Le gain de rendement électrochimique n'est substantiel que si la PEMFC exhibe une polarisation de concentration, ce qui semble être le cas pour la PEMFC du BEER, mais ce qui n'est pas nécessairement le cas de toutes les PEMFC. Par contre, le gain de rendement n'est pas la seule conséquence possible, le gain de densité de puissance permet éventuellement une réduction du coût de la PEMFC. Il faudra veiller à ce que la récupération d'oxygène ne perturbe pas la gestion de l'eau déjà précaire dans la PEMFC du BEER.

Chapitre 2 Adaptation de la PEMFC

Le premier objectif de ce projet est de créer un montage permettant de récupérer l'oxygène produit par l'électrolyseur du BEER et de le redonner à la PEMFC. La majeure partie de ce montage prend l'oxygène de l'électrolyseur, le stocke dans un réservoir et l'achemine jusqu'à la PEMFC. Le détail de cette partie du montage est présenté à l'annexe 1 à titre indicatif, puisque plusieurs électrolyseurs commerciaux sont déjà équipés de façon semblable. La nouveauté du projet réside dans la partie du montage qui entoure la PEMFC et ce chapitre s'y consacre exclusivement.

2.1 Description de la PEMFC

La PEMFC du BEER est un générateur PGS-105 de Ballard contenant un empilement de 35 cellules Mark V de Ballard. Cette PEMFC a une puissance nominale de 5 kW et est refroidie à l'eau. Elle est habituellement alimentée par de l'hydrogène et de l'air à 2 barg (bar-gauge). Le PGS-105 ne gère pas l'oxydant de la PEMFC, à l'exception d'une purge de 10 s à chaque démarrage. Les trois cartables fournis par Ballard à l'IRH contiennent d'autres informations sur ce système dont le design est confidentiel³³.

Dans le BEER, la PEMFC est reliée à une station de test qui gère son fonctionnement. Les interrelations entre ces deux systèmes sont gérées par un programme informatique créé à l'IRH³⁴. L'oxydant original est l'air comprimé; la station en gère le débit et un robinet à pression constante en gère la pression. L'air comprimé accomplit son rôle d'oxydant en traversant dans l'ordre : un régulateur, quatre filtres, la station, la PEMFC, le robinet à pression constante, et un silencieux. Cette configuration initiale du circuit d'oxydant est visible sur la figure 2.1 ci-dessous.

³³ Son fonctionnement est cependant brièvement décrit dans : M. Fournier, *Utilisation rationnelle de la pile à combustible*, op. cit., section 2.2.

³⁴ *Ibid.*, chapitre 3.

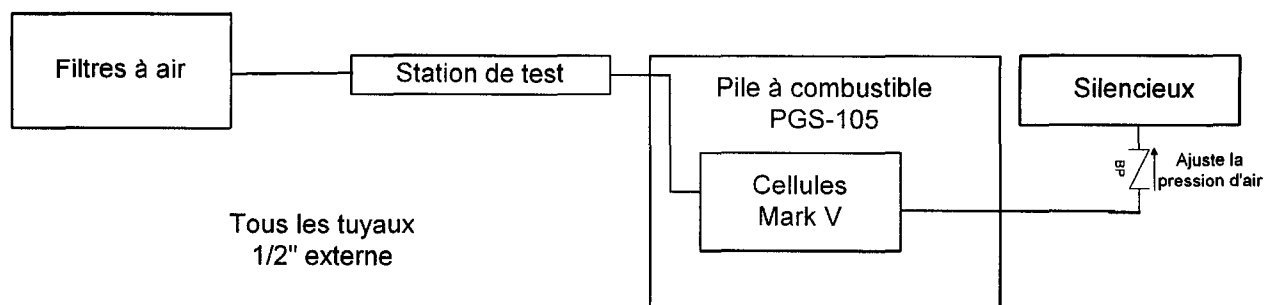


Figure 2.1 : Configuration originale du circuit d'oxydant

À l'intérieur de la station de test, l'oxydant ne fait que traverser un contrôleur de débit. À l'intérieur de la PEMFC, l'oxydant traverse une électrovanne d'alimentation, la section d'humidification, les cellules, un thermocouple, un draineur et une électrovanne de purge. Le débit d'air est choisi par le programme en fonction du courant produit par la PEMFC selon une formule particulière et comporte certaines purges imposées par le contrôleur de débit et non par l'électrovanne de purge. Le débit d'oxydant peut être interrompu dans les cas suivants :

- La PEMFC s'arrête d'elle-même (souvent parce que sa tension chute sous 19 V).
- Le programme en force l'arrêt, si l'écart entre la tension des cellules est trop grand.
- Le contrôleur principal du BEER demande l'arrêt de la PEMFC (arrêt normal).

Le système de récupération d'oxygène doit se greffer à la configuration de la figure 2.1 et permettre d'y retourner. La section suivante décrit comment cela est effectué.

2.2 Acheminement de l'oxygène à la PEMFC

L'enrichissement et la re-circulation permettent d'acheminer l'oxygène à la PEMFC. La re-circulation a été choisie car elle devrait donner un meilleur rendement selon l'analyse du chapitre 1. Elle s'avère aussi moins coûteuse car elle n'a besoin que d'une pompe, alors que l'enrichissement requiert un compresseur d'air et deux contrôleurs de débit. De plus, une pompe à vide de l'IRH a pu être convertie en pompe de re-circulation.

Dans une boucle de re-circulation, la pompe doit faire circuler l'oxygène de la sortie de la PEMFC vers son entrée en consommant peu d'énergie. L'oxygène du réservoir peut être inséré dans la boucle à n'importe quel endroit, toutefois il doit l'être au même débit qu'il est consommé dans la PEMFC. Le débit est respecté avec simplicité en répliquant le circuit d'hydrogène de la PEMFC, c'est-à-dire avec un seul régulateur de pression à l'entrée et sans aucun contrôleur de débit.

Le montage de la boucle de re-circulation est décrit à la figure 2.2. Il s'insère dans le circuit de la figure 2.1 à trois endroits. La valve F permet de bloquer l'arrivée d'air et de remplacer celui-ci par l'oxygène pur, qui a préalablement traversé un régulateur (Reg) abaissant sa pression à la pression de fonctionnement de la PEMFC. La valve G permet de dévier la sortie d'oxydant vers la pompe de re-circulation. Le clapet de non-retour (CV) permet de réintroduire l'oxygène pompé dans la PEMFC mais ne permet pas à l'air d'entrer dans la pompe arrêtée. La valve G ne peut pas être déplacée car elle doit être en aval du draineur interne de la PEMFC pour qu'il n'entre pas d'eau liquide dans la pompe de re-circulation, et en amont du robinet à pression constante (BP) pour que celui-ci ne constitue pas une restriction à l'entrée de la pompe. La valve F est située en aval des filtres d'air comprimé car il n'est pas jugé nécessaire de re-filtrer l'oxygène. Le clapet de non-retour (CV) aurait pu être situé en amont de la station de test, mais son emplacement en aval permet à cette dernière de mesurer et de limiter le débit d'oxygène consommé par la PEMFC sans interférer avec le débit de re-circulation. L'utilité de limiter le débit sera décrite dans la section 2.4.

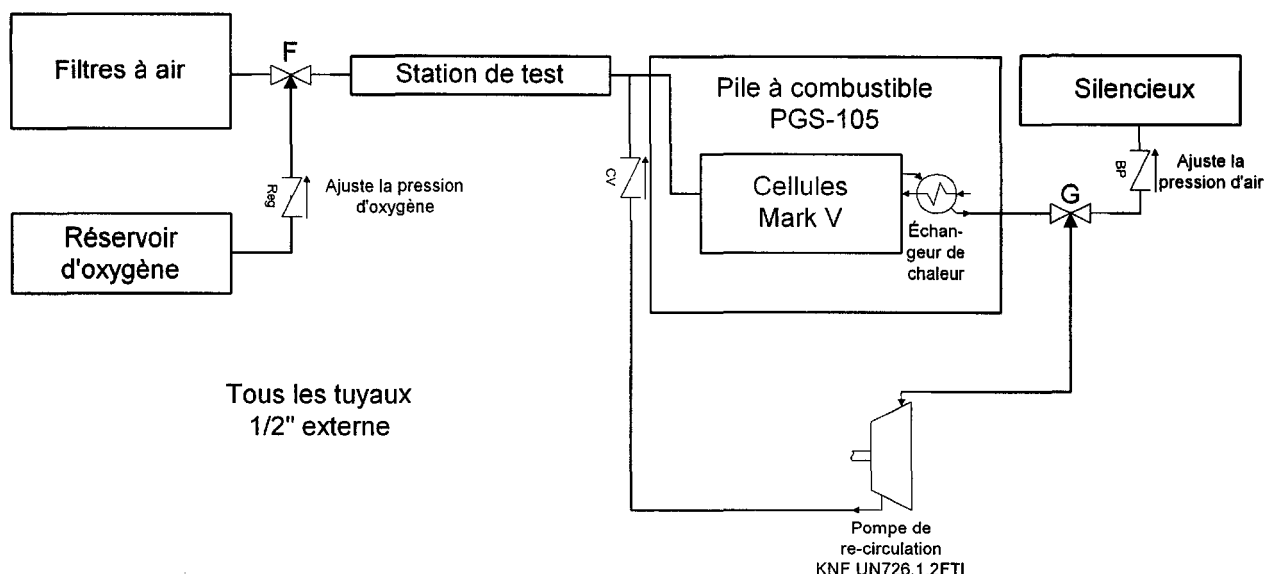


Figure 2.2 : Montage de re-circulation de l'oxygène dans la PEMFC

Sur la figure 2.2, on peut vérifier le trajet de chacun des gaz. L'air comprimé suit son trajet initial, puisque la valve F en position « air » bloque le réservoir d'oxygène et la valve G en position « air » dirige la sortie d'air vers le robinet à pression constante (BP). L'oxygène pur entre dans la boucle de re-circulation en traversant d'abord le régulateur (Reg), la valve F en position « oxygène » et la station de test. Ensuite, l'oxygène circule en boucle dans la PEMFC, la valve G en position « oxygène », la pompe en fonction et le clapet de non-retour (CV); jusqu'à ce qu'il soit transformé en eau par la PEMFC.

Tous les tuyaux ont un diamètre externe de 1/2", ce qui facilite le raccordement aux tuyaux existants. Cependant, les débits d'oxygène pur impliqués étant plus petits que ceux de l'air, il aurait été envisageable d'utiliser des tuyaux plus petits sans trop charger la pompe de re-circulation. Toutefois, le choix des tuyaux n'apparaît pas déterminant dans ce système.

La pompe de re-circulation est de marque KNF, modèle UN726.3FTI. Cette pompe à diaphragme utilise normalement ses deux pistons en série afin de produire un vide pouvant atteindre 4.6 Torr. Cependant, la pompe a été transformée, dans le montage de la figure 2.2, en modèle UN726.1.2FTI par la connexion parallèle de ses pistons. Les

spécifications³⁵ de ce modèle sont : têtes et pistons en PFTE; débit sans restriction de 30 slpm (litres standard par minute); vide maximal de 49 Torr; pression maximale de 1.36 barg; consommation électrique de 120 VAC, 60 Hz, 1.5 A; température maximale de 40°C. Cette pompe à vide peut donc servir de pompe de re-circulation en autant que la pression à sa sortie ne dépasse pas 1.36 barg et que la température à son entrée ne dépasse pas 40°C. Puisque la PEMFC ne représente qu'une faible restriction pour la pompe, le débit pompé devrait être près de 30 slpm multiplié par la pression absolue de l'oxygène et divisé par la pression atmosphérique. Dans un test particulier, la pompe a fourni un débit de 63 slpm, alors que la pression du circuit était de 1.36 barg. Dans ce cas, la consommation électrique, mesurée en CC en faisant fonctionner la pompe à partir de l'onduleur du BEER, a été de 190 W. Dans le fonctionnement normal du BEER, la pompe doit être connectée à l'onduleur si et seulement si les valves F et G sont en position « oxygène ». L'énergie de la pompe est ainsi puisée à même ce qui est produit par la PEMFC, ce qui permet d'évaluer correctement le bilan énergétique de la récupération d'oxygène. L'alimentation électrique de la pompe comporte un relais mécanique qui est connecté sur le circuit de la pompe d'hydrogène, ce qui fait que le fonctionnement des deux pompes est synchronisé.

2.3 Modifications de la PEMFC

La boucle de re-circulation est extérieure à la PEMFC, ce qui préserve l'intégrité de celle-ci. Quelques changements ont cependant été effectués à l'intérieur de la PEMFC au cours de ce projet.

L'échangeur de chaleur, visible sur la figure 2.2, consiste en un tuyau de cuivre en spirale de ½" de diamètre immergé dans un seau d'eau situé sous la PEMFC. Dans le circuit interne d'oxydant de la PEMFC, ce tuyau s'insère entre le thermocouple et le draineur. Il est donc utilisé même lorsque la PEMFC fonctionne à l'air comprimé. Il accomplit trois

³⁵ Les spécifications complètes sont disponibles sur Internet à l'adresse <http://www.knfneuberger.com/pdfs/n726.pdf>

fonctions, à condition que le contenu du seau soit renouvelé (un litre par minute d'eau suffit) :

- Il refroidit l'oxydant à une température inférieure à 40°C, afin de ne pas endommager la pompe de re-circulation;
- Il favorise la condensation de l'eau produite dans la PEMFC. Cela est particulièrement utile lorsque l'oxydant est l'air car les purges d'air entraînent beaucoup d'eau avec elles, ce qui peut facilement causer un bilan d'eau négatif dans la PEMFC si le débit de ces purges dépasse 300 slpm;
- Il fait la démonstration d'un système rudimentaire de co-génération d'électricité et de chaleur. L'eau qui déborde du seau est suffisamment chaude pour être désagréable au toucher si son débit est bas et que la PEMFC est chaude. On remarque que la chaleur évacuée dans le seau ne l'est plus par le radiateur de la PEMFC.

L'électrovanne de purge d'oxydant qui est interne à la PEMFC a été déconnectée de son circuit initial, qui faisait une seule purge de 10 s à chaque démarrage, et a été connectée au circuit de la purge d'hydrogène. Les deux purges sont ainsi synchronisées, pendant 5 s à toutes les 12 minutes. Lorsque l'oxydant est l'air, cette purge périodique n'en est pas vraiment une, puisque le débit d'air est contrôlé en amont. Elle fait seulement chuter la pression d'air en même temps que la purge d'hydrogène fait baisser la pression d'hydrogène, ce qui diminue favorablement les écarts de pression. Lorsque l'oxydant est l'oxygène pur, cette purge périodique assure en plus l'évacuation des impuretés pouvant s'accumuler dans la boucle de re-circulation, notamment l'azote.

La configuration des cellules dans la PEMFC a été modifiée deux fois, sans lien avec la récupération d'oxygène. La PEMFC a subi une explosion interne le 27 mars 2003, ce qui a endommagé les plaques bipolaires des cellules 25 à 30, en plus de répandre des grenailles de graphite dans les canaux d'oxydant. Cette explosion, qui est survenue lors d'un démarrage de la PEMFC sous oxygène pur, est attribuée à la fuite transmembranaire préexistante³⁶ dans la cellule 30³⁷.

³⁶ Cette fuite était déjà suspectée dans le groupe 6, qui inclut la cellule 30. M. Fournier, *Utilisation rationnelle de la pile à combustible*, op. cit., p. 74 et 106.

L'utilisation de pressions de fonctionnement élevées et l'absence de purge à l'azote avant d'introduire l'hydrogène ont pu être des facteurs aggravants. Lors d'une première tentative de réparation, les cellules 25 à 30 ont été retirées de la PEMFC, créant une nouvelle configuration de 29 cellules. C'est dans cette configuration que les données de l'article en annexe 3 ont été recueillies. La puissance disponible dans cette configuration étant limitée par les performances de la cellule 1, qui subissait des inversions répétées de polarité, une deuxième réparation a été effectuée. Cette fois-ci, la cellule 1 a été remplacée par l'ancienne cellule 25, et l'ancienne cellule 26 a été ajoutée à la fin de l'empilement, créant une nouvelle configuration de 30 cellules. Malheureusement, c'est maintenant la cellule 18 qui subit des inversions répétées de polarité, peut-être à cause de grenailles de graphite qui y bloquent certains canaux d'oxygène. La poursuite des procédures expérimentales nécessiterait de nettoyer les canaux de cette cellule, ou de la retirer si aucune saleté n'y est découverte.

2.4 Modifications logicielles

Le programme qui gère la PEMFC a été modifié pour prendre en charge le fonctionnement sous oxygène pur. Lorsque la concentration d'oxygène inscrite dans le fichier de configuration est 1.00, le contrôleur de débit de la station de test reçoit une consigne fixe de 20 slpm. En temps normal, le débit d'oxygène est limité par sa consommation à l'intérieur des cellules, et le contrôleur de débit n'offre aucune restriction à l'écoulement du gaz. Sa valve interne est complètement ouverte et il joue le rôle de débitmètre. Par contre, lors du démarrage, lors des purges ou lors d'un éventuel accident, la valve se referme, ce qui limite la quantité d'oxygène perdu et la quantité de chaleur dégagée dans un incendie potentiel. Le programme contient aussi une disposition permettant de forcer la purge des gaz en fonction des écarts de tension des cellules. Celle-ci n'a pas d'effet puisque les purges d'oxygène et d'hydrogène sont effectuées périodiquement par le PGS-105. Ainsi, lorsque l'oxydant est l'oxygène pur, le programme n'a plus aucune influence sur la gestion de l'eau. Si un écart important est détecté dans la tension des cellules, il n'a d'autre choix que d'arrêter la PEMFC. Dans l'état actuel de la PEMFC, toutes les cellules

³⁷ Une perforation faisant plus d'un millimètre carré a été trouvée dans la membrane de cette cellule.

ont une tension stable, à condition de respecter le courant limite imposé par la cellule 18. Deux modifications ultérieures du programme adaptent la surveillance de la tension des cellules aux nouvelles configurations de 29 et 30 cellules respectivement.

L'algorithme de réchauffement de la PEMFC, qui est implanté dans le microcontrôleur du survolteur, a été modifié. Dans sa version originale, le rapport cyclique du survolteur, c'est-à-dire le courant de la PEMFC, était choisi à partir d'une table reliant la température de la PEMFC à la puissance maximale qu'elle pouvait fournir. Comme l'utilisation d'oxygène pur augmente la puissance qu'elle peut fournir, une première modification a été d'introduire un facteur multiplicatif qui pouvait être appliqué à cette table selon l'oxydant choisi. Cependant, cette modification ne palliait pas à un bogue préexistant dans le programme. En effet, si jamais un changement de l'humidification d'une cellule abaissait la puissance disponible sous la valeur inscrite dans la table, le contrôleur n'avait d'autre choix que d'incrémenter sans arrêt le rapport cyclique, menant inévitablement à l'arrêt de la PEMFC, sa tension chutant sous 19 V. Ce bogue résulte du fait que la température ne constitue pas une mesure directe de la capacité des cellules à accepter une augmentation de courant. La tension de la PEMFC constitue une mesure beaucoup plus directe, et est à la base du nouvel algorithme. Maintenant, le rapport cyclique du survolteur est limité de façon à maintenir la tension de la PEMFC au-dessus d'un certain seuil, ce qui avait déjà été suggéré³⁸, et le courant de celle-ci varie selon sa température et son humidité.

La tension choisie est de 20.5 V, qui donne les meilleurs résultats à la fois avec l'air et l'oxygène pur. Ainsi, le rendement des cellules est le même avec un gaz ou l'autre, mais la puissance est supérieure avec l'oxygène pur. À cette tension, le courant atteint environ 90 A sous oxygène et 60 A sous air, une fois la PEMFC réchauffée. Au-delà de ces courants, la tension de la cellule 18 s'inverse. Si ce problème était réglé, et que le courant pouvait devenir suffisant pour que la polarisation de concentration devienne significative sous air, la tension seuil ne serait plus la même avec l'oxygène pur qu'avec l'air. Elle serait inférieure avec l'air, et les deux valeurs seraient inférieures à 20.5 V.

³⁸ *Ibid.*, p. 77.

2.5 Suggestions d'amélioration

Le montage de récupération d'oxygène décrit à l'annexe 1 et la boucle de re-circulation d'oxygène décrite dans les pages précédentes fonctionnent de façon très robuste. On peut donc juger que cette partie du projet est une réussite. En particulier, la PEMFC peut fournir 90 A durant plus de six heures sans épuiser l'oxygène plus rapidement que l'hydrogène, ce qui indique le bon fonctionnement de la boucle de re-circulation et des purges. Il n'est cependant pas possible de déterminer si le débit de re-circulation est suffisant pour des courants supérieurs à 100 A, car la cellule 18 ne permet pas de dépasser ce courant.

Quelques améliorations du système sont possibles. Toutefois, il faudrait évaluer l'espérance de vie de la PEMFC avant d'y investir. Ces améliorations sont de :

- Remplacer la pompe de re-circulation par une autre qui fonctionne en CC et à 85 °C. Cela permettrait de désinstaller l'échangeur de chaleur et diminuerait la consommation électrique. On remarque que la connexion parallèle de quatre pompes identiques à la pompe d'hydrogène donnerait un débit semblable pour une consommation électrique d'environ 100 W, alors que la pompe en courant alternatif de KNF consomme jusqu'à 190 W;
- Remplacer l'électrovanne de l'alimentation en oxydant interne de la PEMFC par une électrovanne trois voies normalement ouverte à l'air libre, comme c'est le cas pour l'hydrogène. Cela aurait dû être fait lorsqu'on a choisi d'utiliser un contrôleur de débit à l'entrée et un régulateur à la sortie, plutôt qu'un régulateur à l'entrée et une valve aiguille à la sortie comme prévu par Ballard. Ceci éviterait ainsi qu'une pression soit maintenue dans la PEMFC à l'arrêt, minimisant la création de fuites trans-membranaires, que l'oxydant soit l'air ou l'oxygène;
- Contrôler la purge simultanée d'hydrogène et d'oxygène à partir du programme de la station de test, en utilisant la disposition qui a été ajoutée à cet effet. Les purges ne seraient ainsi faites que lorsque la tension d'un groupe de cellules chute, plutôt qu'à toutes les 12 minutes, ce qui économiserait l'hydrogène et l'oxygène;

- Modifier ce programme pour une meilleure gestion des erreurs durant le démarrage de la PEMFC, de manière à mieux éviter les échecs et à détecter certaines conditions anormales. Un débit d'hydrogène anormalement élevé devrait entraîner l'arrêt;
- Mesurer le débit d'oxygène consommé avec un débitmètre 0-50 slpm plutôt qu'un 0-400 slpm, pour plus de précision, si l'on désire utiliser cette mesure;
- Ajouter un filtre dé-ionisant à la boucle de re-circulation d'oxygène, afin de préserver la couche catalytique cathodique de la PEMFC;
- Faire varier la tension de la PEMFC selon sa température. La tension devrait être choisie de façon à ce que le courant soit toujours inférieur à celui qui peut causer l'inversion de la tension d'une cellule. Ainsi, le temps de réchauffement serait minimal, et les inversions de tension seraient systématiquement évitées;
- Optimiser la pression de fonctionnement de la PEMFC, sachant qu'elle fonctionne très bien entre 0.2 et 2.0 barg (1.36 barg maximum avec la pompe KNF). Une pression plus élevée augmente un peu la tension des cellules (équation 1.1), mais elle augmente aussi la consommation électrique des pompes et le volume de gaz purgé, ce qui fait que son bilan énergétique n'est pas nécessairement positif. De plus, elle fatigue les diaphragmes des pompes et amplifie les chocs subits à chaque purge par les membranes des cellules. Une pression élevée augmente le débit massique de re-circulation mais n'augmente pas la vitesse d'écoulement dans les canaux; elle ne favorise donc pas nécessairement l'évacuation de l'eau produite. Finalement, la pompe KNF n'est pas supposée démarrer sous pression, ce qui fait qu'il est préférable d'utiliser la pression la plus basse possible.

Chapitre 3 Évaluation du rendement

Les objectifs du projet, énoncés dans l'introduction, suggèrent de mesurer la qualité de l'oxygène stocké et de faire un bilan énergétique et économique. Le bilan économique, ne constituant pas le but de ce mémoire de physique, se limite aux généralités. Il n'est pas possible de mesurer la qualité de l'oxygène car le chromatographe en phase gazeuse de l'IRH n'est pas équipé pour détecter l'hydrogène dans l'oxygène. La procédure expérimentale se limite au bilan énergétique de la récupération d'oxygène.

Il faut noter que le programme de contrôle principal du BEER prend ses décisions uniquement selon l'état des batteries, ce qui fait que la récupération d'oxygène n'influence pas la répartition de l'énergie électrique. En principe, un bilan d'énergie positif permet d'alimenter une charge plus grande sans augmenter la taille de l'éolienne. Par contre, il serait ardu d'évaluer un paramètre aussi indirect que la taille maximale de charge dans un système comprenant une variable chaotique comme la vitesse du vent. Un ingénieur électricien pourra évaluer cette charge à partir d'un paramètre beaucoup plus direct, le rendement total, η_{total} , soit la fraction de l'énergie électrique transmise à l'électrolyseur qui peut être récupérée par la PEMFC avec un bilan d'hydrogène et d'oxygène neutre.

3.1 Pertinence du rendement total comme variable d'étude

Dans le BEER, l'électrolyseur, la PEMFC et les réservoirs d'hydrogène et d'oxygène forment un sous-système assimilable à une batterie. La comparaison est valide parce que leur remplacement par une batterie hypothétique laisserait le fonctionnement du BEER inchangé, en autant que cette batterie respecte les paramètres du tableau 3.1. Il est donc logique d'évaluer les mérites de la récupération d'oxygène en terme de ces quatre paramètres, qui peuvent aussi servir à comparer d'autres systèmes de stockage d'énergie électrique entre eux.

Tableau 3.1 : Paramètres du sous-système d'hydrogène dans le BEER

Paramètre	Valeur
Puissance maximale de charge	Puissance nominale de l'électrolyseur
Puissance maximale de décharge	Puissance nette maximale produite par la PEMFC
Capacité	Capacité calorifique du réservoir d'hydrogène, multiplié par le rendement de la PEMFC
η_{total}	Rendement de l'électrolyseur, multiplié par le rendement de la PEMFC

Le montage de récupération d'oxygène augmente la puissance maximale de charge par la puissance moyenne du compresseur d'oxygène. Il modifie la puissance maximale de décharge puisqu'il augmente la puissance des cellules de la PEMFC, élimine un compresseur d'air mais ajoute une pompe de re-circulation. La capacité varie comme le rendement de la PEMFC. Évidemment, toute version commerciale du BEER comporterait assurément deux réservoirs d'oxygène, faisant en sorte que la capacité ne soit jamais limitée par le stockage d'oxygène. La récupération d'oxygène influence donc la capacité et la puissance maximale de charge et de décharge. Par contre, ces changements peuvent être compensés, en principe, par un redimensionnement de l'électrolyseur, de la PEMFC et du réservoir d'hydrogène, laissant le fonctionnement du BEER inchangé. Ces trois paramètres se relient donc au calcul du coût par kilowatt et du bilan économique, mais pas au bilan énergétique.

Conséquemment, η_{total} devient le seul paramètre reliant la récupération d'oxygène à un bénéfice énergétique. C'est un paramètre qui mesure directement l'effet de la récupération d'oxygène et qui a l'avantage de découpler la performance des technologies de l'hydrogène de celle des batteries et du reste du BEER. Une étude basée sur η_{total} reconnaît que le déplacement d'une charge auxiliaire de la PEMFC vers l'électrolyseur améliore le bilan énergétique³⁹, ce que d'autres approches ne permettent pas. Cela est important puisque le compresseur d'air fonctionne en même temps que la PEMFC, alors que le compresseur d'oxygène fonctionne en même temps que l'électrolyseur.

³⁹ Pour un fonctionnement équivalent, la quantité d'hydrogène produite en moins par l'électrolyseur est inférieure à la quantité d'hydrogène consommée en moins par la pile à combustible, ce qui laisse plus d'hydrogène dans le réservoir.

3.2 Choix des conditions expérimentales

Le rendement total est calculé expérimentalement par la formule suivante :

$$\eta_{total} = \frac{(P_2 - P_1) \int_2^3 V_{bus} I_{pile} dt}{\int_1^2 V_{bus} I_{él.} dt (P_2 - P_3)}, \quad (3.1)$$

où P est la pression du réservoir d'hydrogène ou d'oxygène; V_{bus} est la tension du bus CC; I est le courant net consommé par l'électrolyseur ou produit par la PEMFC, et mesuré sur le bus CC; dt représente un intervalle d'acquisition de données; l'intervalle de temps 1-2 représente une période de fonctionnement typique de l'électrolyseur; et l'intervalle de temps 2-3 représente une période de fonctionnement typique de la PEMFC. Cette définition implique que la valeur énergétique de l'hydrogène est proportionnelle à sa pression dans le réservoir, ce qui est vrai si sa température est constante et si l'énergie compressive qu'il contient est ignorée, une pratique courante que l'on retrouve dans la littérature sur les PEMFC. L'équation serait cependant plus précise si les P_x étaient remplacées par des P_x/T_x pour tenir compte de la variation de la température absolue des réservoirs. Lorsque l'oxydant est l'oxygène pur, η_{total} doit être calculé avec les pressions d'oxygène et avec les pressions d'hydrogène. Si les deux résultats diffèrent, le plus bas doit être utilisé.

Dans l'équation 3.1, on remarque que plus P_1 et P_3 sont rapprochés, moins l'incertitude sur η_{total} dépend des pressions. On remarque aussi que le terme de gauche est proportionnel au rendement de l'électrolyseur et que le terme de droite est proportionnel au rendement de la PEMFC. Finalement, on remarque que l'énergie électrique est mesurée à l'endroit où une batterie hypothétique pourrait être rattachée pour remplacer l'électrolyseur et la PEMFC. On en conclut que l'équation 3.1 est valide selon la définition qui a été donnée au deuxième paragraphe de ce chapitre.

Il reste à définir ce qu'est une période de fonctionnement typique. Des simulations effectuées dans le cours « Problèmes spéciaux », donné par le professeur Jean Hamelin,

ont démontré que lorsque l'électrolyseur et la PEMFC sont dimensionnés en puissance de façon économique, ils fonctionnent habituellement à plein régime et plusieurs heures à la fois. Pour reproduire ce comportement dans le BEER, il faut utiliser la source programmable plutôt que les sources d'énergie renouvelable. Délaisser ces dernières a aussi l'avantage de rendre les résultats reproductibles et attrayants à une plus large audience, c'est-à-dire incluant ceux qui voudraient utiliser les technologies de l'hydrogène sans énergies renouvelables. En faisant fonctionner soit l'électrolyseur, soit la PEMFC à plein régime de 6 à 8 heures par jour, l'expérimentateur respecte ces résultats des simulations tout en ayant un horaire de travail convenable. Les durées de fonctionnement peuvent être choisies pour donner un bilan de gaz le plus neutre possible.

3.3 Procédure expérimentale

Dans l'article en annexe 3, la procédure choisie comprend deux jours de fonctionnement de l'électrolyseur avec récupération d'oxygène, un jour de fonctionnement de la PEMFC avec l'oxygène, un jour avec l'électrolyseur sans récupération d'oxygène, et un jour avec la PEMFC sous air comprimé. Cette procédure permet d'évaluer η_{total} avec et sans récupération d'oxygène par l'équation 3.1.

Les trois jours de fonctionnement de l'électrolyseur comprennent les étapes suivantes :

- Déconnexion de l'éolienne et des panneaux solaires;
- Mesure de la pression des réservoirs;
- Démarrage de l'acquisition de données;
- Démarrage de la source programmable avec un courant continu de 78 A;
- Démarrage de l'électrolyseur avec la consigne de puissance maximale;
- Purge des réservoirs tampon jusqu'au premier arrêt de chaque compresseur;
- Production durant 6 à 8 heures;
- Arrêt de l'électrolyseur à l'heure prévue, peu importe l'état des compresseurs;
- Arrêt de la source programmable;
- Arrêt de l'acquisition et écriture d'un fichier avec intervalle de 5 s.

Avec récupération d'oxygène, l'onduleur du BEER alimente l'ordinateur du montage de récupération d'oxygène et le compresseur d'oxygène. La puissance CC de l'onduleur est mesurée lorsque seul l'ordinateur fonctionne et elle est soustraite de tous les résultats en tant que puissance parasite. Ainsi, seul le compresseur d'oxygène et les pertes de l'onduleur qu'il engendre sont considérés comme internes à l'électrolyseur.

Les deux jours de fonctionnement de la PEMFC comprennent les étapes suivantes :

- Déconnexion de l'éolienne et des panneaux solaires;
- Mesure de la pression des réservoirs;
- Démarrage de la charge (une rangée de lampes fluorescentes);
- Mesure de la puissance de la charge;
- Démarrage de l'acquisition de données;
- Démarrage de la PEMFC avec la consigne de puissance maximale;
- Sous oxygène pur, purge manuelle de la boucle de re-circulation 5 s toutes les heures (la connexion à la purge d'hydrogène n'était pas faite);
- Arrêt de la pile lorsque la pression initiale des réservoirs est à peu près atteinte;
- Arrêt de la charge;
- Arrêt de l'acquisition et écriture d'un fichier avec intervalle de 5 s.

La mesure de la puissance de charge est unique et inclut les pertes de l'onduleur, qui sont externes à la PEMFC, mais exclut la consommation du microcontrôleur de l'électrolyseur et de la pompe de re-circulation, qui sont internes. Les lampes fluorescentes sont supposées avoir une consommation fixe une fois réchauffées.

Avec récupération d'oxygène, les pressions d'hydrogène et d'oxygène dans la PEMFC sont de 1.36 barg. Sans récupération d'oxygène, les pressions d'hydrogène et d'air dans la PEMFC sont de 2.0 barg. Le débit d'air comprimé est 60 slpm, soit le minimum recommandé pour cette pile. En utilisant la pression la plus élevée possible, le rendement des cellules est maximisé. Une expérimentation ultérieure devrait toutefois maximiser η_{total} en diminuant la pression, comme le suggère la conclusion du chapitre 2.

Quelques éléments indiquent que les conditions expérimentales choisies surestiment légèrement le rendement.

- La source programmable ne permet pas de dépasser $I_{el.} = 78$ A, alors que le plein régime correspondrait plutôt à $I_{el.} = 105$ A. La tension des cellules de l'électrolyseur est plus élevée à 105 A qu'à 78 A;
- Le pompage de l'eau d'alimentation et de refroidissement est effectué par l'aqueduc de la ville, alors qu'il devrait l'être à même l'électrolyseur;
- Les trois ordinateurs qui contrôlent le BEER puisent leur énergie hors du BEER, mais le microcontrôleur qui devrait éventuellement les remplacer demanderait toutefois un peu d'énergie attribuable à l'électrolyseur et à la PEMFC;
- L'air comprimé est fourni par l'Université. Cet apport d'énergie est substantiel et doit être compensé par l'ajout d'un compresseur hypothétique dans le calcul des résultats.

3.4 Résultats

Dans l'article en annexe 3, le tableau 2 présente les résultats de la procédure expérimentale. Ces résultats proviennent d'environ 25 000 lignes de données d'acquisition. Le tableau 3.1 résume les données brutes qui ne sont pas présentes dans le tableau 2 de l'article. Dans l'article, le calcul des volumes de gaz est fait en supposant que le volume du réservoir d'hydrogène est de 3.8 m^3 et sa température, 293 K.

Tableau 3.2 : Données brutes correspondant au tableau 2 de l'article

Donnée	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Jour 4	Jour 5
État de la pression des réservoirs (barg)					
Finale	2.69 H ₂ 4.05 O ₂	3.76 H ₂ 6.30 O ₂	1.30 H ₂ 1.25 O ₂	2.81 H ₂	1.19 H ₂
Initiale	1.33 H ₂ 1.31 O ₂	2.69 H ₂ 4.05 O ₂	3.76 H ₂ 6.30 O ₂	1.30 H ₂	2.81 H ₂
Bilan de la puissance moyenne (W)					
Parasite ou charge	75	75	1650	0	1650
Source programmable	3841	3859	0	3880	0
Batteries (en tant que source)	109	177	477	95	816

Le rendement total est 18 % avec récupération d'oxygène et 13.5 % sans récupération.

Chapitre 4 Discussion

L'évaluation expérimentale de η_{total} vise à déterminer le bilan énergétique de la récupération d'oxygène. C'est donc la comparaison des deux valeurs obtenues, 13.5 % et 18 %, qui rend le projet concluant. En effet, l'écart relatif de 33 % indique qu'une charge électrique supplémentaire peut être alimentée par la même éolienne lorsque la récupération d'oxygène est active. En termes de capacité, l'ajout d'un volume de stockage d'oxygène est presque autant bénéfique (gain de 33 %) que l'ajout d'un volume comparable de stockage d'hydrogène (gain de 50 %). La puissance nette de la PEMFC, qui passe de 834 W à 1173 W, une augmentation de 41 %, est un atout substantiel de la récupération d'oxygène, ce qui est économiquement appréciable, si l'on considère ce qu'aurait coûté l'achat d'une deuxième PEMFC pour fournir la même puissance supplémentaire.

Il est certain que η_{total} dépend du design de l'électrolyseur et de la PEMFC, de même que de leurs conditions d'opération. Si l'objectif du projet était d'étudier η_{total} comme tel, plusieurs séries de mesures expérimentales auraient été nécessaires afin d'optimiser ces conditions et d'obtenir un bon contrôle des incertitudes. Cependant, le projet vise plutôt à bien comprendre l'impact de la récupération d'oxygène sur η_{total} , ce qui engage une approche plus théorique. Une compréhension plus théorique de l'influence du design et des conditions d'opération sur η_{total} permet de prédire quel pourrait être η_{total} sous d'autres conditions ou dans d'autres systèmes, avec et sans récupération d'oxygène. Elle permet aussi de regarder sous un angle nouveau le potentiel d'amélioration de η_{total} . Ce chapitre discute de ces aspects théoriques, qui sont aussi abordés dans l'article en annexe 3.

4.1 Facteurs influençant le rendement total

On peut diviser η_{total} , défini par l'équation 3.1, en diverses contributions :

$$\eta_{total} = \frac{V_{cell}(f.c.)}{V_{cell}(el.)} \cdot \eta_l(f.c.) \cdot \eta_l(el.) \cdot \eta_{gas}(f.c.) \cdot \eta_{gas}(el.) \cdot \eta_{BoP}(f.c.) \cdot \eta_{BoP}(el.). \quad (4.1)$$

Ce choix de huit termes est arbitraire, et sert à catégoriser les diverses pertes encourues dans la conversion électricité-hydrogène-électricité. Chaque terme s'associe à un type de perte dans la figure 4.1 : la charge auxiliaire de l'électrolyseur ($\eta_{BoP}(el.)$), les pertes de conversion dans l'électrolyseur ($1.48 \text{ V}/V_{cell}(el.)$), les fuites internes de l'électrolyseur ($\eta_l(el.)$), les pertes dans la manutention d'hydrogène ($\eta_{gas}(el.)$), l'hydrogène non-réagi ($\eta_{gas}(f.c.)$), les fuites internes de la PEMFC, ($\eta_l(f.c.)$), les pertes de conversion dans la PEMFC ($V_{cell}(f.c.)/1.48 \text{ V}$) et la charge auxiliaire de la PEMFC ($\eta_{BoP}(f.c.)$).

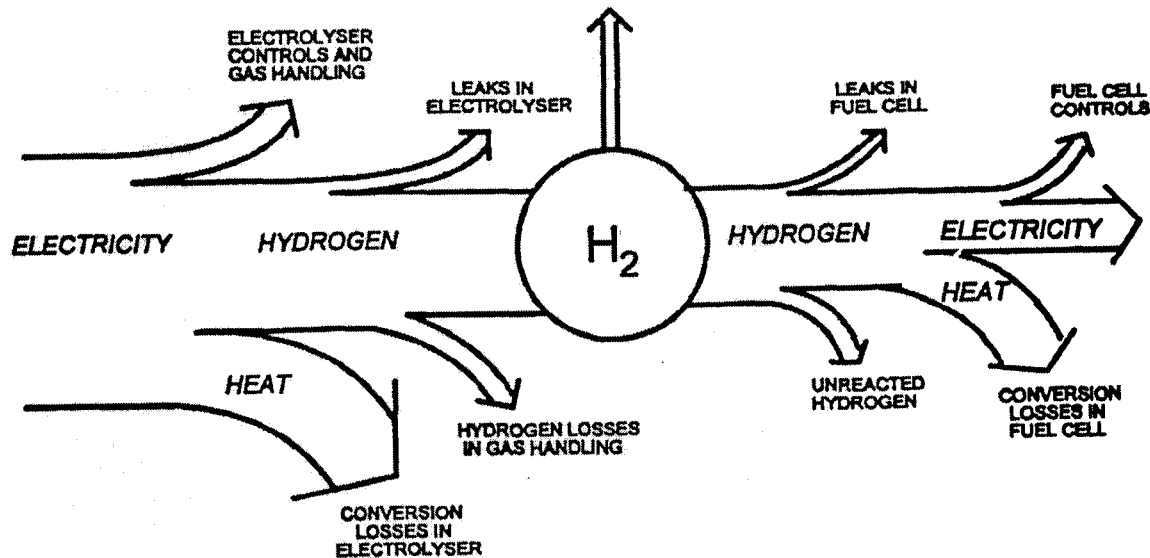


Figure 4.1 : Pertes de la conversion électricité-hydrogène-électricité⁴⁰

⁴⁰ Cette figure est reproduite avec la permission de Frano Barbir au nom de l'*International Association of Hydrogen Energy*. J. P. Vanhanen et P. D. Lund, « Computational Approaches for Improving Seasonal Storage Systems Based on Hydrogen Technologies » dans *Hydrogen Energy*, vol. 20, n° 7, 1995, p. 577.

Chaque terme de l'équation 4.1 représente la fraction d'énergie qui est conservée respectivement lors des étapes successives du cheminement de l'énergie. Voici quelques exemples de l'effet du design sur chacun de ces termes :

- La récupération d'oxygène, selon les résultats de l'article en annexe 3, permet d'augmenter $\eta_{BoP}(f.c.)$ sans trop affecter $\eta_{BoP}(el.)$. En principe, elle peut aussi augmenter $V_{cell}(f.c.)$ en améliorant la diffusion de l'oxygène dans la cathode;
- L'utilisation de cellules de surface plus grande permet de diminuer les pertes électrochimiques et donc de réduire l'écart entre $V_{cell}(f.c.)$ et $V_{cell}(el.)$;
- L'utilisation d'un électrolyseur pressurisé permet d'éliminer les compresseurs du système, ce qui augmente $\eta_{BoP}(el.)$ en affectant très peu $V_{cell}(el.)$;
- L'élimination des convertisseurs CC-CC en faveur d'un choix approprié du nombre de cellules permet d'augmenter $\eta_{BoP}(el.)$ et $\eta_{BoP}(f.c.)$;
- La construction d'un système de plus grande taille permet de faire des économies d'échelle (pompes plus efficaces, moins de contamination d'air, consommation proportionnellement moindre des électrovannes et des microcontrôleurs, *etc.*), augmentant $\eta_{BoP}(el.)$, $\eta_{gas}(el.)$, $\eta_{gas}(f.c.)$ et $\eta_{BoP}(f.c.)$;
- Une meilleure intégration de l'électrolyseur et de la PEMFC éviterait certains dédoublement des dépenses d'énergie (pompage de l'eau de refroidissement, contrôle, détection d'hydrogène, *etc.*) et certaines purges, augmentant également $\eta_{BoP}(el.)$, $\eta_{gas}(el.)$, $\eta_{gas}(f.c.)$ et $\eta_{BoP}(f.c.)$.

Et voici quelques exemples de l'effet des conditions d'opération sur les termes :

- Une réduction de la densité de courant est équivalente à une augmentation de la surface des électrodes et diminue l'écart entre $V_{cell}(f.c.)$ et $V_{cell}(el.)$. Par contre, elle a aussi l'effet d'augmenter $\eta_{BoP}(el.)$ et $\eta_{BoP}(f.c.)$ s'il y a des auxiliaires de puissance fixe, d'augmenter $\eta_{gas}(el.)$ et $\eta_{gas}(f.c.)$ s'il y a des purges à intervalle fixe, et d'augmenter $\eta_I(el.)$ et $\eta_I(f.c.)$ car le courant de fuite n'est pas une fonction linéaire du courant total;

- Une augmentation de la durée de fonctionnement augmente la température moyenne des cellules. Si le réchauffement est fait à courant constant, cela réduit l'écart entre $V_{cell}(f.c.)$ et $V_{cell}(el.)$. Si le réchauffement est fait à tension constante comme dans le BEER, cela a le même effet qu'une augmentation de la densité de courant sur les six autres termes;
- Une augmentation de la pression de fonctionnement de la PEMFC fait augmenter $V_{cell}(f.c.)$ selon l'équation 1.1, elle fait diminuer $\eta_{BoP}(f.c.)$ puisque les pompes et compresseurs travaillent plus, et elle fait diminuer $\eta_{gas}(f.c.)$ si les purges sont faites par le même orifice car un plus grand débit y passe à chaque fois.

Il existe donc plusieurs façons de faire varier η_{total} . La récupération d'oxygène est intéressante car elle permet d'augmenter η_{total} à bas coût. Par comparaison, diminuer la densité de courant est une façon dispendieuse d'augmenter η_{total} , puisque cela augmente le coût effectif des électrodes par kilowatt. Il est ainsi plus juste de toujours évaluer le rendement d'un électrolyseur ou d'une PEMFC à puissance maximale.

Comme seuls les deux derniers termes de l'équation 4.1 ont pu être mesurés séparément par la procédure expérimentale, l'article en annexe 3 intègre $\eta_{gas}(f.c.)$ et $\eta_l(f.c.)$ à $V_{cell}(f.c.)$, et $\eta_{gas}(el.)$ et $\eta_l(el.)$ à $V_{cell}(el.)$.

4.2 Bienfaits de la récupération d'oxygène

Comme décrit dans le chapitre 1, le fonctionnement de la PEMFC sous oxygène pur, comme le montage de re-circulation le permet, rend possible d'augmenter $V_{cell}(f.c.)$ ou d'augmenter la densité de puissance sans diminuer $V_{cell}(f.c.)$. À cause du coût élevé des PEMFC, il fait consensus dans la littérature qu'il est préférable de profiter du gain de puissance que du gain de $V_{cell}(f.c.)$. Dans l'état actuel de la PEMFC du BEER, la question ne se pose même pas, car la fraction d'énergie consommée par les systèmes

auxiliaires de puissance fixe est exceptionnellement élevée. La puissance maximale permise est déjà celle qui maximise η_{total} . La récupération d'oxygène améliore tout de même η_{total} car elle influence l'énergie de compression. L'énergie théoriquement nécessaire pour comprimer adiabatiquement un gaz diatomique idéal est⁴¹ :

$$E = \frac{5}{2} P_{in} V_{in} \left(\left(\frac{P_{out}}{P_{in}} \right)^{\frac{2}{\gamma}} - 1 \right), \quad (4.2)$$

où E est l'énergie de compression, P_{in} est la pression à l'entrée du compresseur, P_{out} est la pression à sa sortie et V_{in} est le volume du gaz à l'entrée du compresseur.

L'énergie de compression théorique est moindre avec récupération d'oxygène. Cela est dû en partie au fait qu'il faut environ 9.5 fois plus d'air que d'oxygène dans une PEMFC, puisque l'air ne contient que 21 % d'oxygène et qu'il lui faut une stœchiométrie d'air de 2.0 environ pour bien fonctionner. Dans l'équation 4.2, V_{in} est donc 9.5 fois plus petit avec l'oxygène, et E est moindre même si P_{out} est beaucoup plus grand, ce dernier étant soumis à l'exposant $\frac{2}{\gamma}$. De plus, l'énergie consommée par le compresseur d'air provient de la PEMFC; cette énergie a donc elle-même accompli une conversion électricité-hydrogène-électricité. Il faut donc la diviser par η_{total} pour la comparer sur un pied d'égalité avec l'énergie consommée par le compresseur d'oxygène. La pompe de recirculation ne consomme aucune énergie en théorie; pour elle, P_{in} et P_{out} sont toutes deux la pression de la PEMFC. Ces considérations théoriques expliquent donc pourquoi la récupération d'oxygène permet d'augmenter $\eta_{BoP}(f.c.)$ substantiellement sans trop diminuer $\eta_{BoP}(el.)$. Elles permettent d'ailleurs de constater que :

- La récupération d'oxygène est d'autant plus bénéfique que l'énergie consommée par un compresseur dépasse habituellement l'énergie théoriquement nécessaire;

⁴¹ K. Ueno, R. E. Bye et K. S. Hunter, *Compressor Efficiency Definitions*, document disponible sur Internet à l'adresse <http://www.vairex.com/pdf/Efficiency-0523.pdf>.

- L'utilisation d'un électrolyseur pressurisé serait nettement avantageuse, car il n'y aurait ni hydrogène ni oxygène ni air à comprimer;
- Sans récupération d'oxygène, il serait avantageux de comprimer l'air lorsque l'électrolyseur fonctionne et non lorsque la PEMFC fonctionne. Un système d'adsorption modulée en pression permettrait de concentrer cet air, diminuant la taille du réservoir requis. L'air stocké serait probablement assez concentré pour être utilisé dans une boucle ouverte de re-circulation, avec une stœchiométrie légèrement supérieure à 1.0;
- L'énergie de re-circulation peut être grandement diminuée. Par exemple, si la PEMFC était sous une cloche d'oxygène pur, et que ses canaux étaient ouverts, l'oxygène pourrait être re-circulé par de petits ventilateurs consommant peu d'énergie;
- En divisant l'équation 4.2 par l'énergie réellement consommée par un compresseur, on obtient son rendement adiabatique. Celui-ci n'est pas limité à 100 %, car le compresseur isotherme idéal consomme encore moins d'énergie.

4.3 Prévisions de rendement

Le rendement du BEER peut être amélioré. Pour prédire quel serait η_{total} dans les mêmes conditions expérimentales mais avec un meilleur équipement, il ne serait pas judicieux de simplement multiplier le rendement du meilleur électrolyseur sur le marché et le rendement de la meilleure PEMFC décrite dans la littérature. En effet, ces rendements nominaux sont associés à un fonctionnement idéal et continu et ne tiennent donc pas compte des sources particulières d'inefficacité dans un système de stockage d'énergie. Comme mentionné dans l'article en annexe 3, ces sources sont les séquences de départ, de réchauffement et d'arrêt, le fait que la PEMFC doit fournir l'énergie que l'électrolyseur consomme en attente, *etc.*, sans compter les convertisseurs CC-CC. On peut cependant extrapoler comment fonctionnerait le BEER si les cellules avaient un niveau de performance particulier, et voir quel effet cela aurait sur les huit composantes du rendement de l'équation 4.1.

Le rendement des cellules de l'électrolyseur, basé sur le pouvoir calorifique supérieur $\frac{1.48 \text{ V}}{V_{cell}(el.)} \cdot \eta_l(el.)$, est relativement bas. Alors qu'il est d'environ 66 % dans le BEER (incluant $\eta_{gas}(el.)$)⁴², il est plutôt de 90 % pour la technologie IMET-10⁴³. On peut cependant se demander jusqu'à quel point le rendement de cette technologie dépend du cyclage. En particulier, la publicité ne dit pas à quel point $\eta_l(el.)$ peut dépendre de la température. Elle ne donne pas non plus la quantité de gaz purgé à chaque démarrage ou lors du fonctionnement, ce qui rend impossible l'estimation de $\eta_{gas}(el.)$. Toutefois, $\eta_{gas}(el.)$ devrait pouvoir approcher 100 % car il n'est pas nécessaire de purger si suffisamment de précautions sont prises pour qu'il n'entre pas d'air dans le système.

La technologie IMET-10 fournit l'hydrogène à 10 barg et l'oxygène à 8 barg, sans compresseurs. Comparativement, les deux compresseurs du BEER consomment beaucoup d'énergie. Le compresseur d'oxygène consomme environ 625 W CC pour comprimer 28 slpm d'oxygène à 7.8 barg, soit un rendement adiabatique (équation 4.2) de 15 %; il consomme 4 % de l'énergie totale⁴⁴. Ce rendement serait plus élevé si le compresseur avait moins de restrictions à son entrée, mais cela déstabiliserait l'électrolyte, comme discuté dans l'annexe 1. Le compresseur d'hydrogène consomme 5 % de l'énergie totale⁴⁵ pour comprimer deux fois plus de gaz; par règle de trois son rendement adiabatique est de l'ordre de 24 %. Le passage à un électrolyseur pressurisé peut donc augmenter $\eta_{BoP}(el.)$ de 9 %, donnant $\eta_{BoP}(el.) = 95 \%$.

La PEMFC du BEER s'est passablement détériorée, surtout depuis un incident qui a nécessité de retirer six cellules endommagées. Depuis ce temps, le courant est limité à 60 A sous air et à 90 A sous oxygène pur, et encore moins à froid. Comme ses systèmes auxiliaires consomment une puissance fixe, les valeurs de $\eta_{BoP}(f.c.)$ publiées dans

⁴² Calcul basé sur les données de la section 3.4 de ce mémoire.

⁴³ Calcul basé sur les données de Hydrogen Systems. Brochure publicitaire HSQF 23-01-01-011217-EN.

⁴⁴ Données et calcul basés sur une expérience distincte.

⁴⁵ Calcul basé sur une expérience distincte et confirmé verbalement par professeur Kodjo Agbossou.

l'article en annexe 3 sont anormalement basses. C'est donc en augmentant la puissance de la PEMFC qu'on peut augmenter η_{total} , le gain de $\eta_{BoP}(f.c.)$ dépassant les pertes de $V_{cell}(f.c.)$. En reprenant les données de la figure 1.1, on peut supposer qu'une PEMFC de remplacement pourrait fournir 3.8 kW sous air avec $V_{cell}(f.c.) = 0.61$ V et 5 kW sous oxygène pur avec $V_{cell}(f.c.) = 0.77$ V. Il est peu raisonnable de croire qu'une PEMFC neuve puisse faire mieux, car les performances de la figure 1.1 sont déjà excellentes, et on peut supposer que les efforts de recherche consentis par Ballard depuis ont servi à augmenter la fiabilité et la densité de puissance volumique plutôt que $V_{cell}(f.c.)$.

Une augmentation de la puissance de la PEMFC augmente $\eta_{gas}(f.c.)$ et $\eta_l(f.c.)$, si le taux de perméation d'hydrogène dans les membranes et l'intervalle des purges sont constants. La fréquence des purges peut aussi être diminuée si elles sont associées à la gestion des écarts de tension dans la PEMFC. Pour une PEMFC fonctionnant à l'hydrogène pur, $\eta_{gas}(f.c.)$ et $\eta_l(f.c.)$ devraient pouvoir approcher 100 %.

Le retour à la performance de la figure 1.1 permet de calculer de nouvelles valeurs de $\eta_{BoP}(f.c.)$, puisque la puissance auxiliaire est connue. La pompe de re-circulation consomme 190 W et ce qui est interne à la PEMFC, 250 W. On peut supposer que le convertisseur CC-CC a un rendement fixe de 95 %⁴⁶. Pour le compresseur d'air, il faut calculer un nouveau débit, soit 210 slpm en supposant une stœchiométrie constante, et déterminer une nouvelle puissance, 600 W, en utilisant les spécifications d'un compresseur hypothétique⁴⁷. Évidemment, les valeurs de $\eta_{BoP}(f.c.)$ ainsi calculées, 85 % avec récupération d'oxygène et 74 % sans, sont discutables. Elles peuvent être surestimées, puisqu'elles supposent que la PEMFC peut fournir sa pleine puissance continuellement, même à froid, et que le débit de la pompe de re-circulation d'oxygène est suffisant pour une PEMFC fournissant 5 kW en continu. D'un autre côté, elles

⁴⁶ Calculs basés sur une expérience antérieure à l'évaluation du rendement total.

⁴⁷ Le compresseur VAIREX utilisé dans l'article en annexe 3, dont la charte de performance est disponible sur Internet à l'adresse http://www.vairex.com/products/vv_520.html.

peuvent être sous-estimées, puisqu'elles supposent que les auxiliaires existants sont idéaux, alors que leur consommation électrique peut sûrement être un peu diminuée. Finalement, on peut croire que dans une PEMFC stationnaire, où la densité de puissance est moins importante que dans une PEMFC mobile, le compresseur d'air puisse être remplacé par un souffleur à pression atmosphérique. Dans ce cas, $\eta_{BoP}(f.c.)$ devrait augmenter mais sans dépasser la valeur calculée pour la récupération d'oxygène, le souffleur devant fournir un débit plus grand que la pompe de re-circulation.

Ainsi, si l'on combine $\frac{1.48 \text{ V}}{V_{cell}(el.)} \cdot \eta_I(el.) = 90 \%$, $\eta_{BoP}(el.) = 95 \%$, $\eta_{gas}(f.c.) = \eta_I(f.c.)$
 $= \eta_{gas}(el.) = 100 \%$, $V_{cell}(f.c.) = 0.77 \text{ V}$ et $\eta_{BoP}(f.c.) = 85 \%$, on obtient, avec récupération d'oxygène, $\eta_{total} = 38 \%$. Sans récupération d'oxygène, avec $V_{cell}(f.c.) = 0.61 \text{ V}$ et $\eta_{BoP}(f.c.) = 74 \%$, on obtient $\eta_{total} = 26 \%$, comme dans l'article en annexe 3.

On peut aussi combiner $\frac{1.48 \text{ V}}{V_{cell}(el.)} \cdot \eta_I(el.) \leq 90 \%$, $\eta_{BoP}(el.) \leq 95 \%$, $\eta_{gas}(f.c.) \leq \eta_{gas}(el.) \leq \eta_I(f.c.) \leq 100 \%$ et $\eta_{BoP}(f.c.) \leq 86.5 \%$, le dernier chiffre plus optimiste étant choisi pour obtenir une règle facile à retenir :

$$\eta_{total} \leq \frac{V_{cell}(f.c.)}{2 \text{ V}}. \quad (4.3)$$

La règle 4.3 présume que la technologie IMET-10 n'a plus beaucoup de marge d'amélioration. La tension des cellules de l'électrolyseur est théoriquement limitée par le potentiel réversible $V_{cell}(el.) = 1.23 \text{ V}$, qui diminue lorsqu'on augmente la température. Par contre, diverses pertes électrochimiques déplacent $V_{cell}(el.)$ vers des valeurs plus élevées, comme environ 2 V dans l'électrolyseur du BEER. Tout électrolyseur opérant sous $V_{cell}(el.) = 1.48 \text{ V}$ est endothermique, c'est-à-dire qu'on doit lui fournir de la chaleur. Pour fournir cette chaleur nécessaire d'une manière efficace, il faut obligatoire-

ment utiliser une pompe à chaleur. Il est donc doublement coûteux de faire fonctionner un électrolyseur sous les 1.48 V : il faut des cellules de surface très grande pour minimiser les pertes électrochimiques, en plus d'une pompe à chaleur complexe pour en maintenir la température efficacement. Il est difficile de croire que cette barrière puisse être franchie un jour dans les électrolyseurs commerciaux. Au mieux, la technologie IMET-10 peut donc être améliorée de 10 %, ramenant à 1.8 le dénominateur de l'équation 4.3. Par ailleurs, la différence entre $V_{cell}(el.) = 1.23$ V et $V_{cell}(el.) = 1.48$ V est une perte irréversible attribuable à l'électrolyseur et non à la PEMFC. En ce sens, une évaluation du contenu énergétique de l'hydrogène électrolytique basée sur l'énergie libre (237.1 kJ/mol) serait plus juste qu'une évaluation basée sur le pouvoir calorifique supérieur (285.8 kJ/mol) ou même le pouvoir calorifique inférieur (241.8 kJ/mol).

Les cellules de la PEMFC sont aussi limitées par $V_{cell}(f.c.) = 1.23$ V. En pratique, plusieurs pertes électrochimiques font baisser cette tension, dont la polarisation d'activation, une perte importante qui sera discutée dans la section 4.4. Que l'oxydant soit l'air ou l'oxygène pur, on ne peut pas prédire des valeurs de $V_{cell}(f.c.)$ arbitrairement élevées sans engendrer des densités de courant excessivement basses.

Le choix de $V_{cell}(f.c.)$ dans l'équation 4.3 doit donner une densité de courant raisonnable; il s'agit d'un impératif économique. Avec récupération d'oxygène, les densités de courant sont élevées, ce qui donne une marge de manœuvre pour augmenter $V_{cell}(f.c.)$. Pour un calcul arrondi, on peut se permettre de restreindre la puissance nominale d'une PEMFC pour avoir $V_{cell}(f.c.) = 0.8$ V sous oxygène pur pressurisé. Dans ce cas, l'équation 4.3 indique que η_{total} est limité à 40 %. Sans récupération d'oxygène, seule la pression atmosphérique permet d'obtenir une valeur élevée pour $\eta_{BoP}(f.c.)$. Dans ce cas, il faut diminuer $V_{cell}(f.c.)$ sous les 0.6 V dans l'équation 4.3 pour maintenir une densité de courant acceptable, à moins de réussir à éliminer la polarisation de concentration. Toute prédiction plus optimiste que $\eta_{total} = 30$ % est plutôt hasardeuse.

4.4 Rendement et choix des réactifs

En analysant les diverses pertes rencontrées dans la conversion électricité-hydrogène-électricité, on constate qu'elles peuvent être communes à plusieurs systèmes électrochimiques (pertes résistives, polarisation de concentration, efficacité de courant), qu'elles peuvent être liées au stockage externe des réactifs (re-circulation, contrôle) ou à la nature gazeuse des réactifs (compression, purges). Seule la polarisation d'activation est inhérente à l'utilisation de l'hydrogène et de l'oxygène, car elle est généralement évitée dans les autres systèmes. Elle est présente dans toute électrode d'oxygène parce que son courant est typiquement 10 000 à 100 000 fois supérieur à son courant d'échange.

Le courant d'échange est le courant produit simultanément par les deux réactions électrochimiques inverses ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ et $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) dans une électrode d'oxygène lorsque le courant net est nul. Ce courant d'échange varie selon la surface de l'électrode, le catalyseur utilisé, la concentration des réactifs, *etc.* Le courant d'échange dépend surtout de la réaction elle-même, pouvant varier par un facteur 10^{10} entre deux réactions dans les mêmes conditions. L'électrochimiste A.J. Bard a écrit : « Les réactions plus complexes [que celles où un seul électron est échangé], nécessitant des transformations moléculaires en plus du transfert d'électron, par exemple la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène ou en eau, ou la réduction de protons en hydrogène, sont le plus souvent lentes »⁴⁸. En pratique, cela veut dire qu'un fabricant de batterie préférera des réactions électrochimiques à transfert d'un seul ou de deux électrons afin d'éviter la polarisation d'activation. Puisqu'il a le choix, il n'utilisera jamais une réaction à transfert de quatre électrons, ce qui exclut l'oxygène comme réactif.

Or, le montage de récupération d'oxygène permet maintenant au BEER de stocker son oxydant en circuit fermé, ce qui l'affranchit ironiquement, du moins en principe, de son obligation d'utiliser l'oxygène comme réactif. Il devient intéressant de remplacer l'oxygène par un halogène, qui se réduit avec deux électrons seulement. Il a été démontré,

⁴⁸ A. J. Bard, *Électrochimie*, trad. Robert Rosset, Paris, Masson, 1983, p. 106.

dans une expérience datant de 1979⁴⁹, qu'une PEMFC réversible hydrogène/brome peut avoir un rapport $V_{cell}(f.c.)/V_{cell}(el.)$ de 91 % à 108 mA/cm², et 74 % à 322 mA/cm². Les pertes provenaient presque exclusivement de la résistance protonique des membranes, qui s'est nettement améliorée depuis. On comprend donc l'intérêt de Militsky *et al.* pour cette technologie⁵⁰.

Pour déterminer quelle technologie serait préférable dans le BEER, on peut imaginer une PEMFC réversible stationnaire accompagnée de deux réservoirs vides et de deux pompes de re-circulation. Cette PEMFC hypothétique peut recevoir n'importe quel réactif liquide ou gazeux pouvant échanger des protons, notamment les solutions acides. Les réactifs liquides sont cependant avantageux car ils permettent une densité volumétrique d'énergie beaucoup plus grande et se stockent à pression atmosphérique. Ils permettent ainsi de diminuer la taille et l'épaisseur des réservoirs et d'éliminer les pertes d'énergie associées à la compression et aux purges. Un réactif idéal devrait éviter la polarisation d'activation, être recyclable, et être relativement abondant dans la croûte terrestre, s'il devait être adopté à grande échelle. L'utilisation du même réactif des deux côtés de la PEMFC est souhaitable afin de rendre impossible la contamination croisée.

Tous ces critères pointent en direction de la technologie VRB. Cette technologie, maintenant commercialisée, a été développée dans une université australienne, et a $\eta_{total} > 75\%$ ⁵¹. Elle fonctionne à partir d'une PEMFC réversible et utilise comme réactifs deux solutions acides de vanadium, qui n'est pas un métal lourd. Elle propulse même une voiturette de golf.

⁴⁹ J. F. McElroy et G. G. Patwa, « Electrical Energy Storage via High Efficiency – Cost Effective Hydrogen/Halogen Regenerative Fuel Cell Systems » dans *A.I.Ch.E. Symposium Series* vol. 76, n° 198, 1980, p. 123-128.

⁵⁰ Voir note 30.

⁵¹ University of New South Wales, School of Chemical Engineering and Industrial Chemistry, Sydney, Australia. <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/vrb/>.

À capacité électrique équivalente, un système VRB complet pourrait coûter aussi peu par exemple que le seul coût des réservoirs dans un système basé sur l'hydrogène. Le coût estimé de la technologie VRB, en production de masse pour le stockage à long terme (8 heures et plus), est US\$150 par kWh de capacité⁵². On peut en soustraire la valeur de revente du vanadium, environ US\$30 par kWh. Comparativement, le coût des grands réservoirs d'hydrogène comprimé est estimé entre 625 US\$/kg et 2 080 US\$/kg⁵³. Selon les prévisions de rendement de la section 4.2, un kg d'hydrogène fournit au mieux 13.7 kWh de capacité. Un réservoir d'hydrogène coûte donc entre 45 US\$/kWh et 150 US\$/kWh et n'a aucune valeur de revente une fois son matériau expiré. Dans le BEER, la VRB pourrait se greffer directement au bus CC, éliminant batteries, électrolyseur, PEMFC et réservoirs, pour un bénéfice économique et environnemental appréciable.

Pour être avantageux face à la VRB, le BEER basé sur l'hydrogène devrait offrir une valeur ajoutée, économique ou environnementale. Ce ne sont sûrement pas les rejets thermiques qui peuvent jouer ce rôle, ceux-ci pouvant être facilement obtenus avec un chauffe-eau, ou plus efficacement avec une thermopompe. Au contraire, Rydth⁵⁴ démontre que η_{total} est de loin le facteur le plus déterminant dans le bilan environnemental d'une technologie de stockage d'énergie électrique. Dans sa comparaison des technologies VRB et acide-plomb, c'est seulement parce que ces deux technologies ont le même η_{total} qu'il doit utiliser d'autres critères⁵⁵. Dans cette même analyse, il rejette les technologies de l'hydrogène d'emblée, car leur η_{total} est inacceptable.

⁵² *Ibid.*

⁵³ W. A. Amos, *Costs of storing and transporting hydrogen*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, U.S. Department of Energy, novembre 1998, NREL/TP-570-25106.

⁵⁴ C. Rydth, « Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage » dans *Journal of Power Sources* n° 80, 1999, p. 21–29.

⁵⁵ La VRB l'emporte, l'extraction et le recyclage du plomb étant beaucoup plus polluants que ceux du vanadium.

Conclusion

La combinaison d'un électrolyseur et d'une PEMFC forme un système stationnaire de stockage d'énergie électrique à petite échelle. Similaire par nature à une batterie rechargeable, ce système est bien adapté pour la création d'une réserve énergétique de quelques journées. Cela est possible grâce au stockage externe des réactifs, dans un réservoir pour l'hydrogène et dans l'atmosphère ou un réservoir pour l'oxygène. Cela abaisse son coût par kWh de capacité, contrairement aux batteries qui font un stockage interne de leur réactifs. Le BEER fait la démonstration d'un tel système en pouvant pallier à l'intermittence d'une éolienne autonome et alimenter une charge résidentielle.

Les objectifs de ce projet, qui sont de récupérer l'oxygène produit par l'électrolyseur et de le redonner à la PEMFC, et d'évaluer si cela améliore la performance du BEER, ont été comblés. Le système de récupération d'oxygène a fonctionné plusieurs dizaines d'heures de façon transparente, robuste et autonome. La PEMFC peut produire 90 A sans interruption durant au moins six heures, ce qui démontre que sa gestion de l'eau n'a pas été perturbée par la nouvelle boucle de re-circulation. Comparativement, la PEMFC ne tolère qu'un courant de 60 A lorsqu'elle est alimentée à l'air comprimé.

La méthode expérimentale utilisée permet d'évaluer le rendement total de la conversion électricité-hydrogène-électricité d'une manière reproductible en faisant fonctionner soit l'électrolyseur, soit la pile à combustible, à plein régime et au moins six heures à la fois. Cela respecte les conditions d'opération probables du système, avec ou sans énergies renouvelables, puisqu'il s'agit d'un système de stockage à long terme. Le rendement total mesuré est de 18 % avec récupération d'oxygène et 13.5 % sans. La puissance nette disponible en moyenne est 1173 W avec récupération d'oxygène et 834 W sans.

La récupération d'oxygène permet d'améliorer l'apport d'oxygène sous les crêtes entre les canaux d'oxydant de la PEMFC, ce qui améliore sa densité de puissance et son rendement. Parce que la PEMFC du BEER fonctionne à bas régime, la récupération d'oxygène est surtout bénéfique au niveau de ses systèmes auxiliaires. Si elle fonctionnait

à haut régime, il y aurait aussi un bénéfice au niveau de la polarisation de concentration cathodique.

Théoriquement, tout système combinant un électrolyseur et une PEMFC devrait bénéficier de la récupération d'oxygène, car cela permet d'obtenir la même puissance avec une PEMFC plus petite, la même capacité avec un réservoir d'hydrogène plus petit, et économise l'énergie grâce au rendement plus élevé. Les coûts de la récupération d'oxygène sont particulièrement bas lorsque l'électrolyseur fonctionne à la pression des réservoirs. Si c'était le cas dans le BEER, le bilan économique serait nettement positif.

Le rendement total tel que mesuré est améliorable, mais pourra difficilement dépasser 40 % avec récupération d'oxygène et 30 % sans, tant qu'il dépendra des électrodes d'oxygène et de leur pertes inhérentes. Le BEER pourrait éviter ces pertes en utilisant une PEMFC réversible et deux réactifs sous forme de solution acide plutôt qu'un électrolyseur. Cela permettrait au rendement total de rejoindre celui des batteries rechargeables, tout en conservant les avantages du stockage externe des réactifs. Une telle technologie est aussi envisageable dans des véhicules électriques. Qu'une PEMFC soit souhaitable dans une application particulière n'indique pas, *a priori*, que l'hydrogène électrolytique soit le vecteur énergétique préférable pour cette même application.

Dans un contexte de développement durable, il faut s'interroger sur le mérite de l'hydrogène électrolytique comme vecteur énergétique à grande échelle. Contrairement à l'hydrogène reformé, qui permet d'améliorer le bilan environnemental des énergies fossiles en évitant la combustion, l'hydrogène électrolytique n'est qu'une façon particulièrement inefficace de stocker l'énergie électrique. Or, il est connu que c'est le rendement total, avant tout autre critère, qui détermine le bilan environnemental d'un système de stockage d'énergie.

Bibliographie

AGBOSSOU, K., KOLHE, M. L., HAMELIN, J., BERNIER, E. et BOSE, T. K., « Electrolytic hydrogen based renewable energy system with oxygen recuperation and re-utilization », dans *Renewable Energy*, vol. 29, 2004, p. 1305-1318.

AMOS, W. A., *Costs of storing and transporting hydrogen*, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, U.S. Department of Energy, novembre 1998, NREL/TP-570-25106.

BARD, A. J., *Électrochimie: principes, méthodes et applications*, trad. Robert Rosset, Paris, Masson, 1983.

BEJAN, A., *Entropy Generation Minimization*, Boca Raton, CRC Press, 1996.

BERNIER, E., HAMELIN, J., AGBOSSOU, K., et BOSE, T.K., conférence intitulée : « Oxygen Recuperation in a Autonomous Renewable Energy System with Hydrogen Storage », *Hydrogen and Fuel Cells 2003 Conference and Trade Show*, Vancouver, Colombie-Britannique, 8-13 juin 2003.

BERNING, T., *Three-Dimensional Computational Analysis of Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell*, thèse de doctorat, Université de Victoria, 2002.

BERNING, T. et DJILALI, N., « Three-dimensional computational analysis of transport phenomena in a PEM fuel cell—a parametric study » dans *Journal of Power Sources*, n° 124, 2003, p. 440-452.

FABJAN, Ch., *et al.*, « The vanadium redox-battery: an efficient storage unit for photovoltaic systems » dans *Electrochimica Acta*, vol. 47, 2001, p. 825-831.

FOURNIER, M., HAMELIN, J., AGBOSSOU, K., et BOSE, T.K., « Fuel Cell Operation with Oxygen Enrichment » dans *Fuel Cells – From Fundamentals to Systems*, vol. 2, n° 2, 2002; p. 117-122.

FOURNIER, M., *Utilisation rationnelle de la pile à combustible dans un système de production autonome d'électricité*, mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 2003.

Fuel Cell Handbook (5^e édition), EG&G Services, Parsons Inc., Science Applications International Corporation, Morgantown, West Virginia, U.S. Department of Energy, 2000.

HAMELIN, J., AGBOSSOU, K., LAPERRIÈRE, A., LAURENCELLE F., et BOSE, T. K., « Dynamic behavior of a PEM fuel for stationary applications » dans *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, n° 6, p. 625-629.

JOERISSEN, L., GARCHE J., FABJAN CH., et TOMAZIC, G., « Possible use of vanadium redox-flow batteries for energy storage in small grids and stand-alone photovoltaic systems » dans *Journal of Power Sources*, n° 127, 2004, p. 98-104.

LAURENCELLE, F., *et al.*, « Characterization of Ballard MK5-E proton exchange membrane fuel cell stack » dans *Fuel Cells — From Fundamentals to Systems*, vol. 1, n° 1, 2001, p. 66-71.

LAURENCELLE, F., *Étude d'un système d'énergies renouvelables à base d'hydrogène*, mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 2001.

MCELROY, J. F. et PATWA, G. G., « Electrical Energy Storage via High Efficiency – Cost Effective Hydrogen/Halogen Regenerative Fuel Cell Systems » dans *A.I.Ch.E. Symposium Series* vol. 76, n° 198, 1980, p. 123-128.

MITLITSKY, F., MYERS, B. et WEISBERG, A. H., « Regenerative Fuel Cell Systems » dans *Energy & Fuels*, vol. 12, n° 1, 1998, p. 56-71.

RYDTH, C., « Environmental assessment of vanadium redox and lead-acid batteries for stationary energy storage » dans *Journal of Power Sources* n° 80, 1999, p. 21–29.

VANHANEN, J. P. et LUND, P. D., « Computational Approaches for Improving Seasonal Storage Systems Based on Hydrogen Technologies » dans *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 20, n° 7, 1995, p. 575-585.

VARKARAKI, E., LYMBEROPOULOS, N. et ZACHARIOU, A., « Hydrogen based emergency back-up system for telecommunication applications » dans *Journal of Power Sources*, n° 118, 2003, p. 14-22.

WRIGHT, S. E., « Comparison of the theoretical performance potential of fuel cells and heat engines » dans *Renewable Energy*, vol. 29, 2004, p. 179-195.

Annexe 1 Montage de récupération d'oxygène

Le but de cette annexe est de décrire le montage de récupération d'oxygène. Comme il a déjà été mentionné, plusieurs électrolyseurs commerciaux sont déjà équipés de façon semblable. Il n'est donc pas jugé pertinent de justifier ici tous les choix qui ont été faits. Les principales composantes du montage de récupération d'oxygène sont : le réservoir, le circuit de compression et de purification d'oxygène, la partie arrière de l'électrolyseur où se fait la récupération d'oxygène, et le programme de contrôle. Les spécifications des composantes sont laissées dans un cartable qui accompagne le montage.

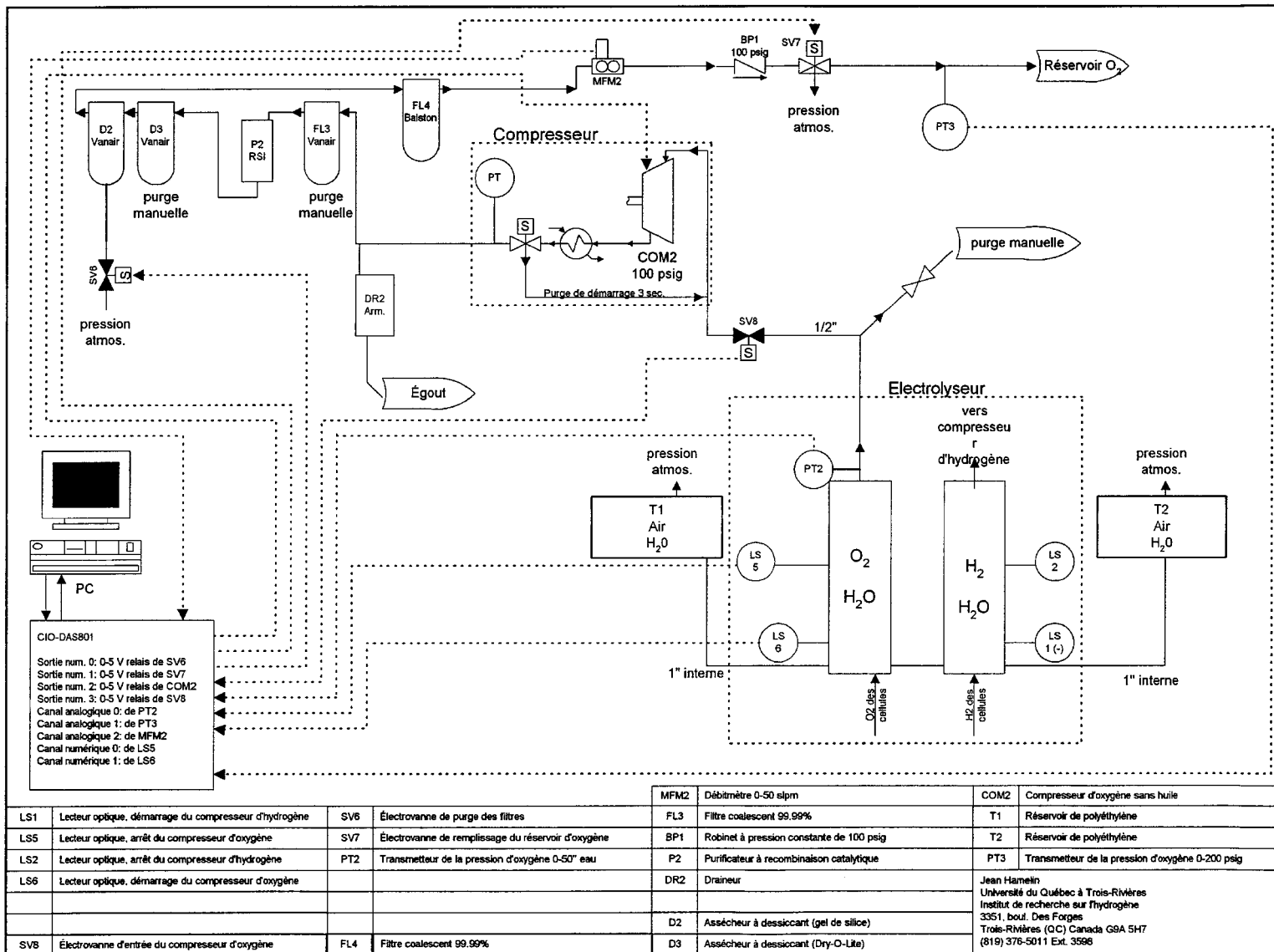
A1.1 Compression et stockage de l'oxygène

Le stockage de l'oxygène se fait dans un réservoir extérieur d'une capacité de 240 gallons américains (environ 0.9 m^3). Ce réservoir est connecté aux deux montages de récupération et de re-circulation d'oxygène, qui s'associent respectivement à l'électrolyseur et à la PEMFC. La tuyauterie est en acier inoxydable et son diamètre extérieur est de $\frac{1}{2}$ ". Plusieurs tuyaux sont recyclés, ce qui fait qu'ils n'ont pas tous les mêmes spécifications.

La pièce centrale du montage de récupération d'oxygène est le compresseur d'oxygène sans huile OXC-2 de Oxair, livré avec une boîte de commande et monté sur un chariot. Le chariot du compresseur a été modifié pour pouvoir supporter des réservoirs d'eau et un nombre supplémentaire de filtres. La boîte de commande du compresseur a été modifiée pour que celui-ci ne s'arrête plus lorsque la pression à la sortie atteint 7.8 barg, mais seulement si elle atteint une pression d'environ 8.2 barg. Cela permet de remplir le réservoir jusqu'à 7.8 barg, malgré les pertes de pression dans le montage.

Sur la figure A1.1 ci-dessous, la sortie du compresseur (COM2) se dirige vers le montage des filtres. Ce montage est composé séquentiellement de :

Figure A1.1 : Schéma de récupération de l'oxygène



- Un draineur Armstrong (DR2) éliminant l'eau. L'oxygène, dont l'humidité relative est 100 % dans le réservoir tampon voit sa pression absolue augmenter d'environ un facteur 8 après compression, ce qui fait augmenter son humidité relative à 800 % une fois traversé le serpentin de refroidissement faisant partie du compresseur. L'oxygène arrive donc dans le draineur avec une quantité substantielle de gouttelettes qui y sont piégées et éventuellement évacuées lorsqu'il y a assez d'eau pour faire lever la flotte. Pour maximiser cette récupération d'eau par la force de la gravité, l'oxygène arrive en descendant par un tuyau de 1/4" et remonte dans un tuyau de 1/2" concentrique. Les gouttelettes devraient ainsi percuter directement la flotte à haute vitesse, et l'oxygène ainsi débarrassé devrait remonter à basse vitesse, étant donné le plus grand diamètre du tuyau de retour. Malheureusement, ce draineur semble peu efficace, puisque très peu d'eau en sort. Une hypothèse est que la très forte vibration du chariot re-mélange l'eau et l'oxygène. Sinon son mécanisme est peut-être bloqué par une saleté;
- Un filtre coalescent Vanair (FL3). Ce filtre élimine les gouttelettes d'eau pouvant rester ainsi que toute autre saleté qui pourrait s'y rendre. Cela est plutôt nécessaire étant donné le niveau de propreté du réservoir tampon d'oxygène de l'électrolyseur, qui a tendance à rouiller puisqu'il est en acier. Ce filtre protège ainsi le purificateur suivant;
- Un purificateur catalytique RSI (P2). Il permet de recombinaison l'hydrogène et l'oxygène pour former de l'eau, de manière à ramener la quantité d'hydrogène dans l'oxygène à moins d'une partie par million. Cela n'a pu être vérifié parce qu'un chromatographe en phase gazeuse ne permet pas de détecter d'hydrogène dans un gaz, l'hydrogène diffusant plus vite que l'hélium porteur. On peut cependant douter de l'efficacité du purificateur, quoi qu'en dise son fabricant. Si la vitesse de réaction est proportionnelle au carré de la concentration d'hydrogène, considérant que la réaction chimique implique deux molécules d'hydrogène, alors le niveau de purification devrait être beaucoup moindre que lorsque le même purificateur est utilisé pour éliminer l'oxygène de l'hydrogène. Aucune augmentation de température n'est détectable au niveau du purificateur, ce qui est normal puisque le taux d'hydrogène dans l'oxygène d'un électrolyseur de Stuart est normalement inférieur à 0.3 %. D'ailleurs, la purification est plutôt inutile à ce taux;

- Un premier assécheur à dessiccant Vanair (D3). Ce premier assécheur permet de réduire l'humidité relative de l'oxygène à 50 %. L'humidité dissout les pastilles « Dry-O-Lite » pour en faire un liquide visqueux qui se dépose au fond du boîtier de l'assécheur. On doit ajouter des pastilles et purger le liquide périodiquement;
- Un deuxième assécheur à dessiccant Vanair (D2). Cette fois-ci l'humidité est emprisonnée dans le gel de silice, qui tourne du bleu au rose. Lorsque tout le gel est rose, il faut le remplacer. Daniel Cossement a cependant essayé de le placer au four pour en libérer l'eau, et les résultats ont été positifs. Il suffit de le chauffer à une température maximale de 120 °C durant quelques heures sous un courant d'air sec. Cet assécheur, et peut-être même le premier, pourrait être éliminé si le réservoir était en plastique. L'humidité de l'oxygène ne nuit aucunement à la PEMFC;
- Une électrovanne à deux voies ASCO (SV6). Cette vanne permet de purger le circuit pour enlever les impuretés gazeuses. Son emplacement fait en sorte qu'aucun filtre ne subit de débit à contre-courant lors de la purge;
- Un deuxième filtre coalescent Balston (FL4). Ce filtre sert à protéger le débitmètre, et éventuellement la PEMFC, de ce qui pourrait se trouver dans le flot d'oxygène à ce point, notamment des poussières de dessiccant. Il ne semble pas amasser de saletés;
- Un débitmètre Sierra (MFM2) 0-50 slpm pour l'acquisition de données;
- Un régulateur de pression Tescom (BP1). Ce régulateur a pour fonction de maintenir la pression du circuit en amont à 7.8 barg, peu importe la pression en aval, toujours inférieure. Cela est nécessaire pour le bon fonctionnement des assécheurs. En effet, le fait de dépressuriser un gaz diminue son humidité relative dans les mêmes proportions que les pressions absolues; il est donc avantageux de faire traverser le gaz dans l'assécheur à la pression maximale de compresseur;
- Une électrovanne à trois voies ASCO (SV7). Cette vanne dirige l'oxygène soit vers le réservoir extérieur, soit vers l'air libre. L'ajout de $\frac{1}{2} \text{ m}^3$ d'oxygène par heure dans le laboratoire n'affecte évidemment pas sa concentration d'oxygène, son volume étant très grand;
- Un transmetteur de pression Wika (PT3) 0-13.6 barg, qui donne la pression à la sortie, soit la pression du réservoir extérieur ou un peu plus lorsqu'il y a débit.

À cela s'ajoute le circuit électrique décrit à la figure A1.2 ci-dessous. Il est composé de :

- Une carte d'acquisition de données Omega dans l'ordinateur (représentée par les 37 broches de son câble);
- Quatre relais à état solide, permettant de démarrer le compresseur (COM2) et chaque électrovanne (SV6, 7 et 8) à partir de la carte d'acquisition;
- L'alimentation 24 V des électrovannes et du débitmètre à partir du convertisseur CC-CC interne de l'électrolyseur (+24VDC);
- L'alimentation 15 V des autres instruments à partir de la carte d'acquisition et l'acheminement de leur signal à la carte (broches 1, 25, 26, 37, 36);
- La conversion du signal 4-20 mA du transmetteur de pression 0-50" d'eau (PT2) et celle du signal circuit ouvert / circuit fermé de senseurs optiques (LS5 et LS6) en signaux 0-5 V;
- Un isolateur optique pour limiter la lecture du débitmètre (MFM2) à 9.1 V. En effet, cette sortie 0-5 V peut donner des tensions jusqu'à 24 V (très mauvais design!) lors du démarrage à froid, ce qui a déjà endommagé la carte d'acquisition une fois;
- Un condensateur et une résistance servant d'horloge de surveillance. Le relais du compresseur peut ainsi être alimenté par impulsions, ce qui minimise la probabilité que l'ordinateur bloque avec le compresseur en fonction.

A1.2 Modifications de l'électrolyseur

L'électrolyseur a principalement dû être modifié pour passer d'un système de deux réservoirs tampons à trois réservoirs tampons. En effet, le réservoir tampon qui recevait l'oxygène était ouvert à l'air libre, ce qui permettait à l'oxygène d'être évacué tout en maintenant une pression uniforme et d'au plus environ 0.1 barg dans les cellules d'électrolyse. Pour fermer le réservoir tampon d'oxygène sans créer de surpression dans les cellules d'électrolyse, il faut permettre à l'excédent d'eau au bas des réservoirs tampons de se déverser dans un troisième réservoir qui, lui, est ouvert à l'air libre. Ce troisième réservoir est composé de deux réservoirs de polyéthylène connectés en parallèle, montés sur le chariot du compresseur. Sur la figure A1.1, ces réservoirs (T1 et T2) n'existaient donc pas au départ.

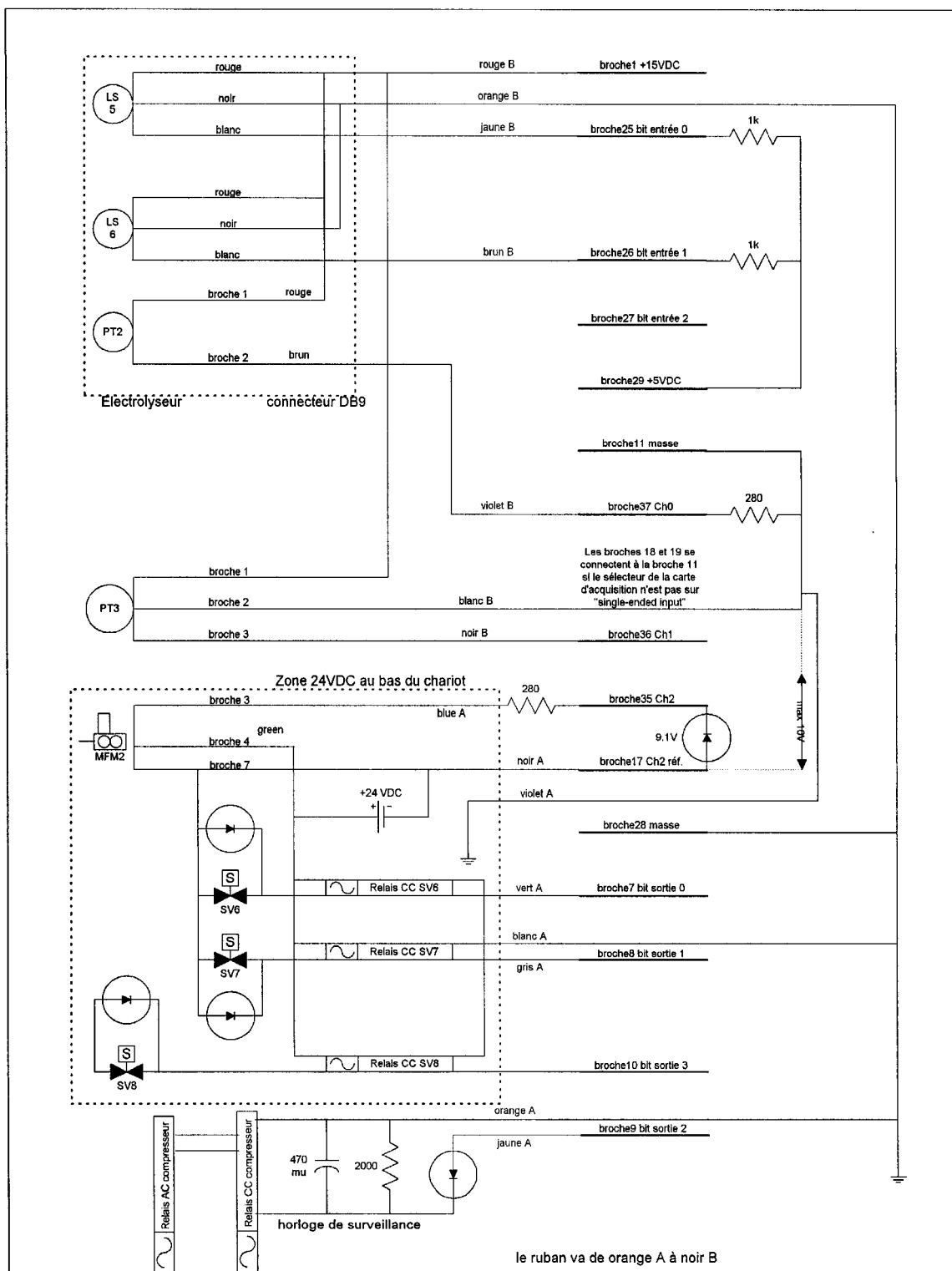


Figure A1.2 : Circuit électrique du montage de récupération d'oxygène

L'alimentation en gaz du compresseur (COM2) a été déviée pour aspirer l'oxygène du réservoir tampon, et y retourner la purge effectuée lorsque le compresseur s'arrête. Ce compresseur ne peut démarrer sous pression, il se vide donc automatiquement à chaque arrêt. Une électrovanne (SV8) se ferme lors d'un arrêt prolongé du système pour empêcher le réservoir tampon de l'électrolyseur de se vider par l'espacement entre le piston et le cylindre du compresseur.

En somme, l'électrolyseur a subi les modifications matérielles et logicielles suivantes :

- Les tuyaux d'acier à l'arrière qui raccordaient le fond des réservoirs tampons à l'extérieur du bâtiment ont été démantelés. Ce sont maintenant les tuyaux de plastique acheminant l'eau des réservoirs T1 et T2 qui sont raccordés à cet endroit;
- Les positions des lecteurs optiques LSL2 et LSH1 ont été changées de place, pour que le microcontrôleur de l'électrolyseur puisse toujours démarrer et arrêter le compresseur d'hydrogène au bon moment, et les deux nouveaux (LS5 et LS6) ont été introduits pour pouvoir mesurer le niveau dans le réservoir tampon d'oxygène;
- Le sens logique de LSH1 a été inversé dans le microcontrôleur, puisque maintenant LSH1 détecte une transition eau/hydrogène plutôt que oxygène/eau. Son délai a aussi été réduit de 5 s à 1 s parce qu'il y a beaucoup d'agitation à cet endroit et qu'il est rare que 5 s passent sans qu'un peu d'eau ne touche le lecteur optique;
- Le transmetteur de pression PT2 a été ajouté;
- Une prise de courant (+24 VDC) a été ajoutée pour que le montage du compresseur y puise l'énergie nécessaire à l'activation des électrovannes et au débitmètre;
- Une valve manuelle a été ajoutée afin d'évacuer le réservoir tampon d'oxygène vers l'extérieur, lorsque la récupération d'oxygène est désactivée.

A1.3 Programme de contrôle

La carte d'acquisition est contrôlée par un programme LabVIEW de National Instruments qui gère tout le système électrique de la figure A1.2. Ce programme fonctionne de façon indépendante; il n'a pas besoin d'accès au réseau informatique. On peut le laisser fonctionner continuellement, et l'arrêter n'importe quand. Si le programme

n'a pas été arrêté en mode d'arrêt prolongé et qu'il faut le redémarrer, il faut quitter LabVIEW d'abord. L'interface graphique du programme, ci-dessous sur la figure A1.3, permet de visualiser le niveau d'eau dans le réservoir tampon, la pression dans le réservoir, l'état de fonctionnement des relais et le débit d'oxygène pompé. Le bouton « fill tank » active l'électrovanne trois voies pour remplir le réservoir, mais le programme referme automatiquement celle-ci lors d'un arrêt prolongé. Le bouton « force purge » active la purge, qui se fait normalement après le premier démarrage suite à un arrêt prolongé.

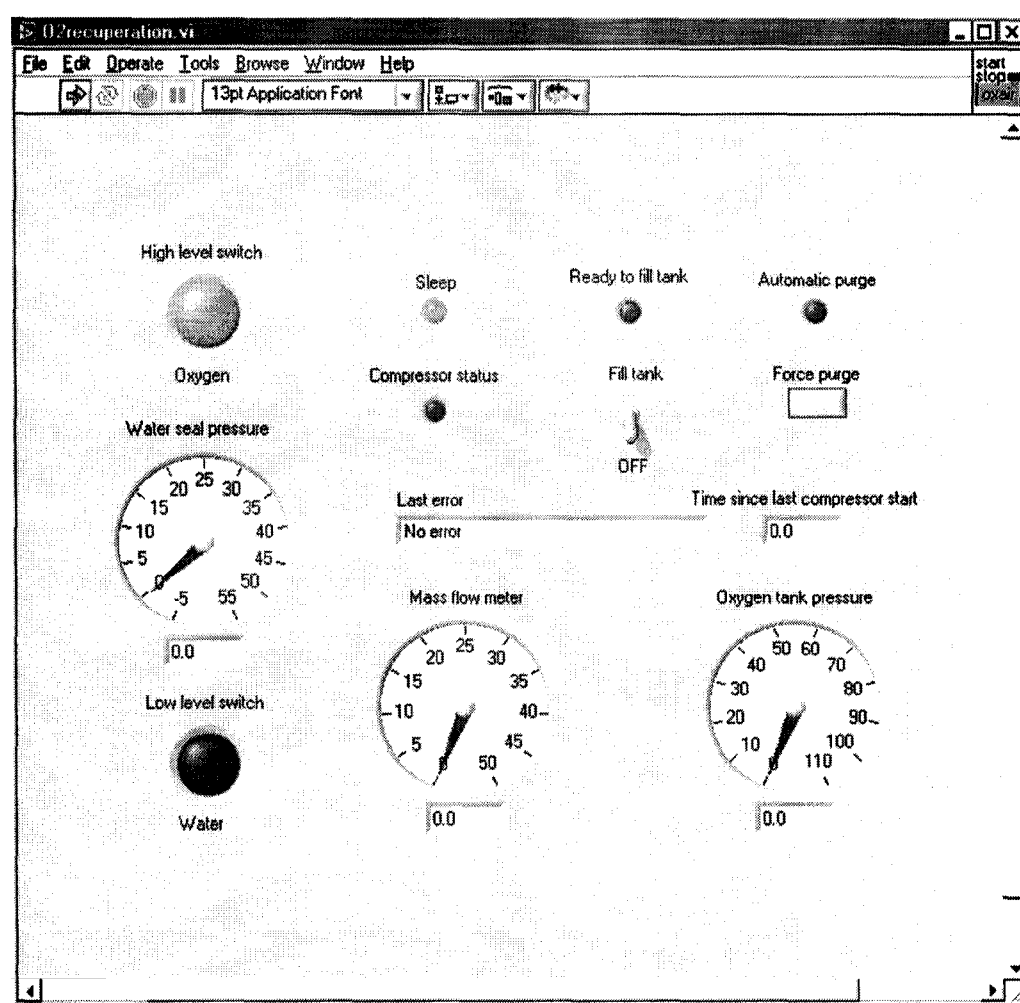


Figure A1.3 : Interface graphique de contrôle de la récupération d'oxygène

Le programme est construit avec deux boucles qui s'exécutent en simultanée : une boucle d'entrées-sorties et la machine d'état, visibles sur la figure A1.4 ci-dessous.

Hard-coded constants:
 I/O loop clock tick: 200 ms
 Maximum tank pressure: 100 psi
 Minimum water seal pressure: 0
 Automatic purge (FC stop): 10 s
 Automatic purge (Electrolyser): 10 s
 Time to start compressor: 1.5 s
 State machine loop delay: 100 ms
 Watchdog pulse duration: 10 ms
 Return to sleep after: 60 min

Compressor status

OFF

Last error

False

Sleep

OFF

Ready to fill tank

OFF

Automatic purge

OFF

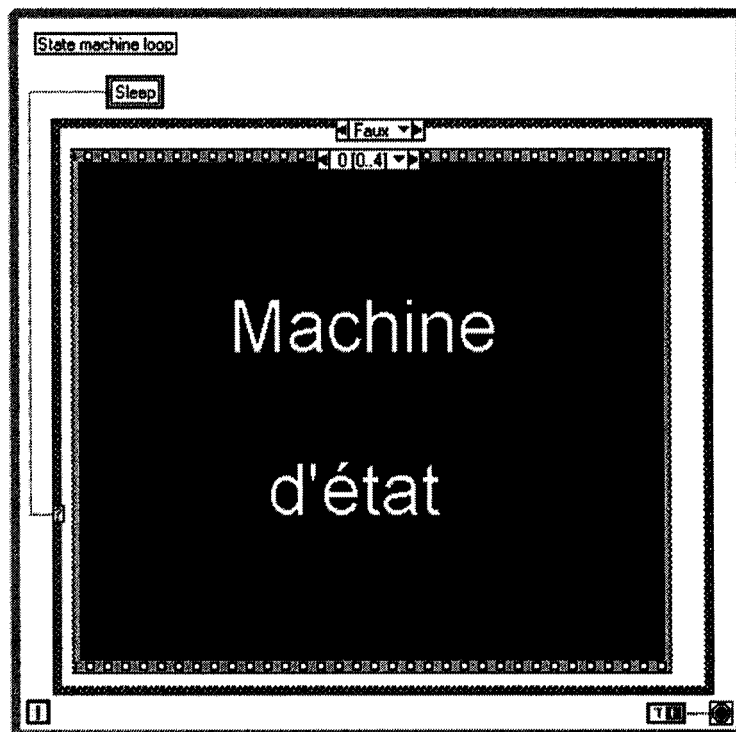
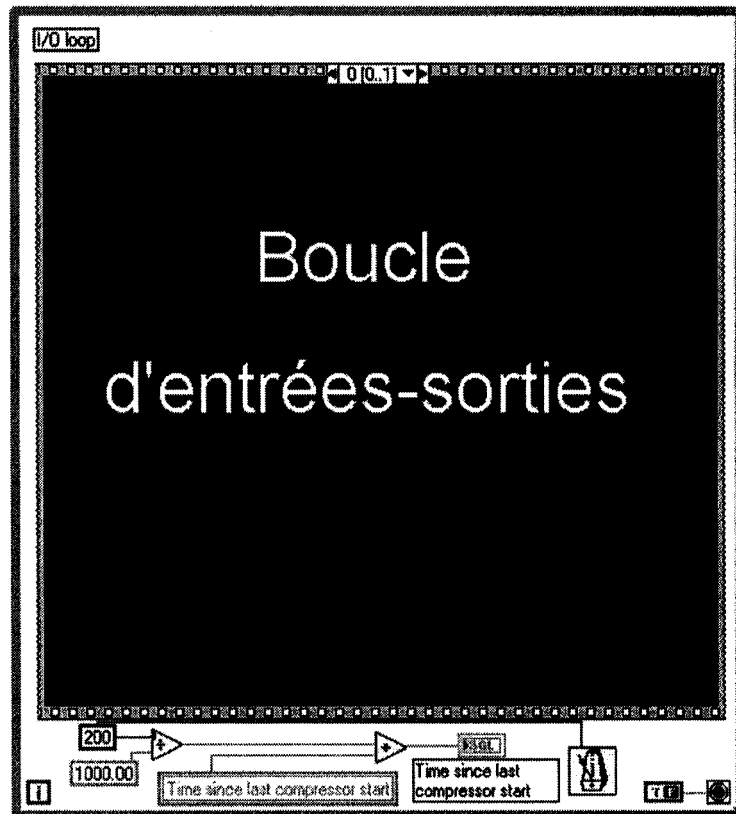


Figure A1.4 : Programme de contrôle de la récupération d'oxygène

Dans un premier temps, la boucle entrées-sorties de la figure A1.5 ci-dessous actualise l'interface graphique du programme selon la lecture des données de la carte d'acquisition. Ensuite, elle décide du fonctionnement des relais à partir des informations de l'interface graphique. Elle ajoute les éléments de sécurité suivants: arrêt du compresseur si la pression du réservoir tampon est inférieure à $-2''$ d'eau et remise du bouton « fill tank » à OFF si le réservoir tampon se vide moins vite que prévu – indiquant que le compresseur s'est arrêté par surpression et donc que le réservoir est plein. Le bouton « fill tank » doit être remis à ON une fois le réservoir d'oxygène suffisamment déchargé, ce qui pourrait éventuellement être automatisé pour que le système soit parfaitement autonome. Au bas de la figure A1.5, on voit que l'horloge de surveillance est alimentée par impulsions de 0.01 s, ce qui minimise la probabilité que le compresseur fonctionne sans arrêt en cas de blocage de l'ordinateur.

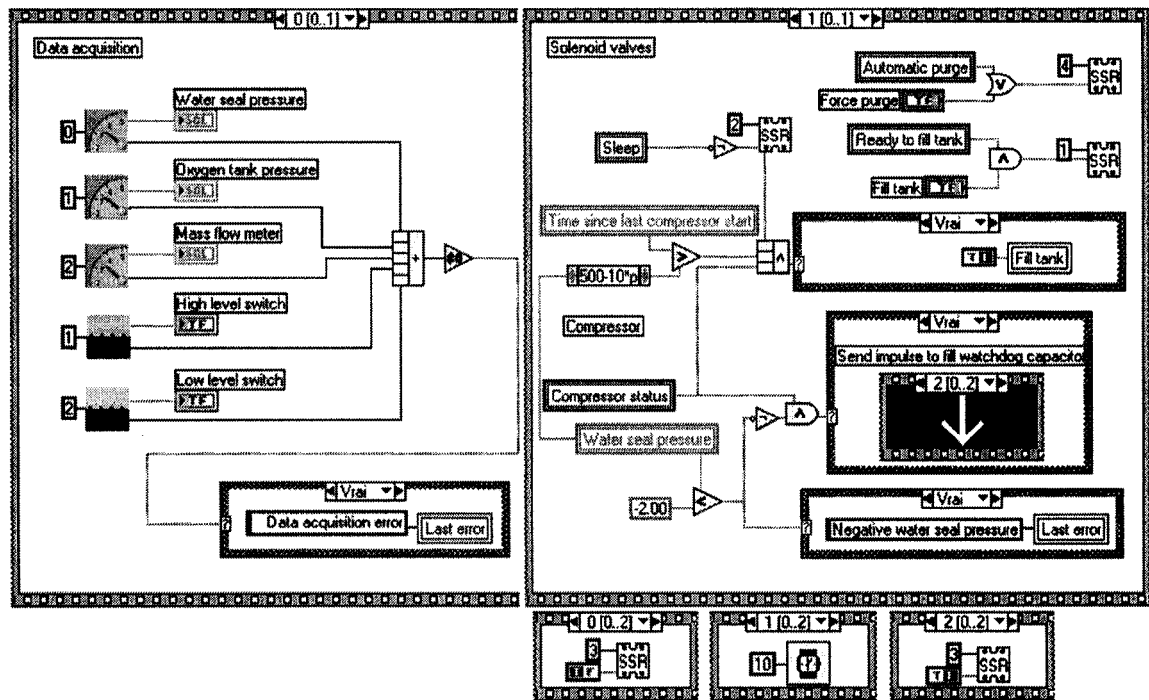


Figure A1.5 : Boucle d'entrées-sorties

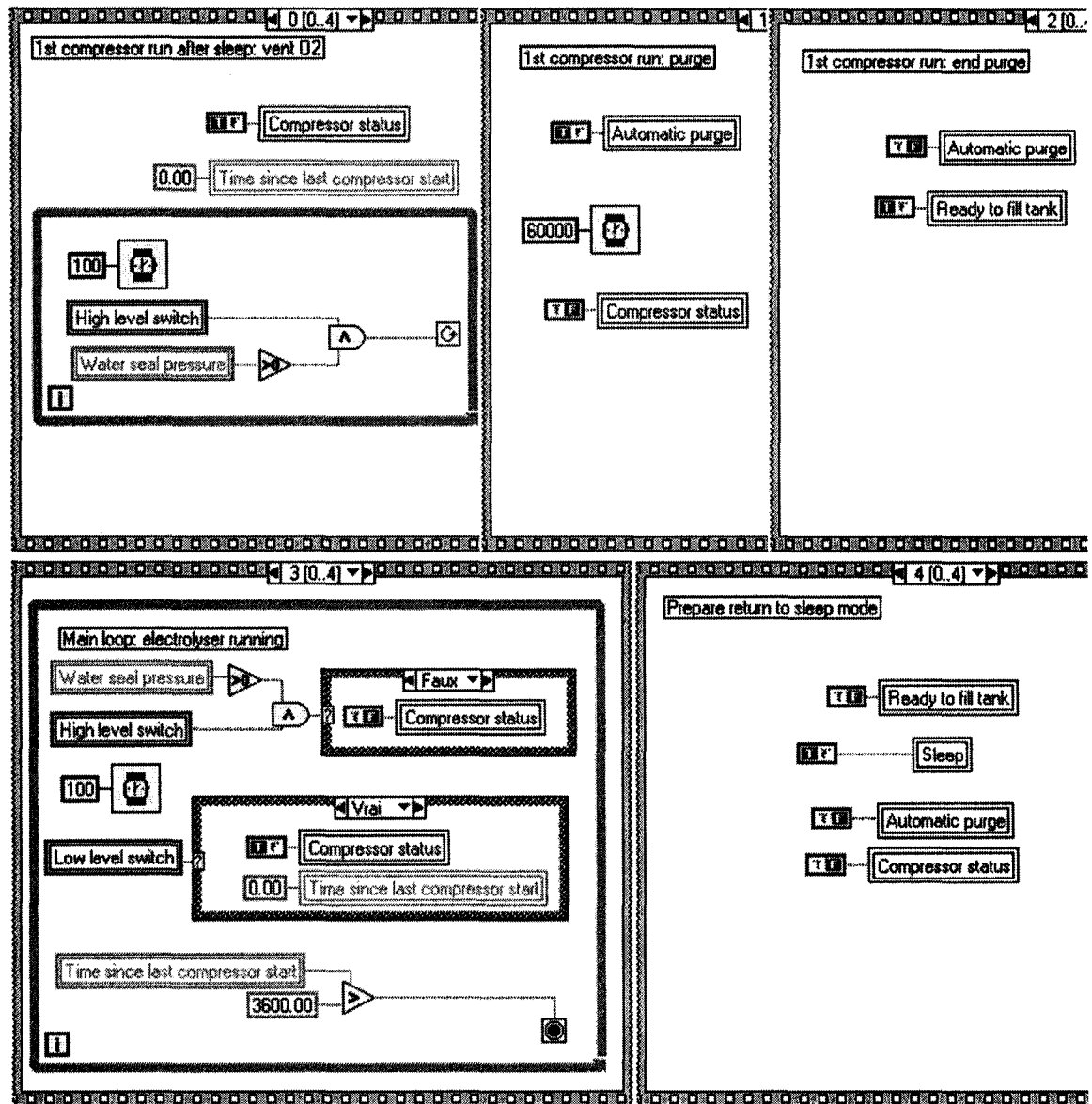


Figure A1.6 : Machine d'état

La machine d'état de la figure A1.6 ci-dessus est en arrêt prolongé lorsque le compresseur n'a pas fonctionné depuis plus d'une heure. Dans cet état tous les relais sont déconnectés même si « fill tank » est à ON. Lorsque l'oxygène a atteint le lecteur optique du bas du réservoir tampon, la machine sort du mode d'arrêt prolongé et démarre le compresseur, jusqu'à ce que le réservoir tampon soit vide, c'est-à-dire que l'eau atteigne le lecteur optique du haut, ou que la pression du réservoir tampon devienne négative. Ensuite le compresseur est arrêté, ce qui est suivi d'une purge d'une minute, après quoi le bouton

« fill tank » prend effet. La machine entre finalement dans l'état normal, où le compresseur est démarré et arrêté selon le niveau de l'eau dans le réservoir tampon. Le compresseur s'arrête lorsque la pression dans le réservoir tampon devient nulle, ou lorsque le niveau d'eau atteint le lecteur optique du haut.

Le circuit est purgé uniquement lorsque le compresseur n'a pas fonctionné durant une heure ou plus, ou si le programme a été arrêté. Ainsi, si de l'air a eu l'occasion de s'introduire dans le montage, il sera évacué. Cette purge ne doit pas être confondue avec les purges manuelles qui doivent être faites à toutes les 8 heures de fonctionnement du compresseur. Ces purges permettent d'évacuer l'eau recueillie par le filtre FL3 et le dessiccant qui s'est dissout dans l'assécheur D3. Évidemment, elles devront éventuellement être automatisées afin que le montage soit parfaitement autonome.

A1.4 Designs rejetés

Le choix du tuyau alimentant le compresseur d'oxygène a été changé deux fois. Ce raccord a d'abord été fait avec du tuyau de plastique de ½", mais a été changé pour du tuyau ¼". Le tuyau ½" permettait une aspiration de 50 slpm d'oxygène, ce qui était suffisant pour déséquilibrer les pressions dans les cellules d'électrolyse au point où l'électrolyte se mettait à faire de la mousse qui se trouvait aspirée vers le réservoir tampon. La réduction du diamètre du tuyau d'aspiration s'est avéré une manière efficace d'imposer une restriction qui a ramené le débit à 25 slpm, ce qui est juste assez. Plus tard, l'électrovanne SV8 a été installée à l'entrée du compresseur, pour qu'il puisse aussi servir de pompe de re-circulation. À cause de cette restriction additionnelle, le tuyau a été ramené à un diamètre de ½", pour un débit de 30 slpm. Finalement, la re-circulation par le compresseur a été abandonnée, mais l'électrovanne SV8 est restée en place car elle permet avantageusement d'empêcher la fuite d'oxygène par l'espace entre le cylindre et le piston du compresseur en mode d'arrêt prolongé.

L'utilisation du compresseur Oxair comme pompe de re-circulation était une mauvaise idée parce qu'il consomme trop d'énergie. Son débit est inutilement grand pour les

besoins de re-circulation, et son rendement est faible selon les calculs de la section 4.3. La pompe KNF est beaucoup moins puissante, 190 W contre 700 W, pour un service équivalent. De plus, il n'y avait pas d'échangeur de chaleur dans la PEMFC au moment de l'essai, et la température de l'oxygène en mode re-circulation a fait fondre l'anneau de Téflon du piston du compresseur, exigeant son remplacement.

Le régulateur BP1 remplace une soupape de sûreté qui servait précédemment de régulateur. Une soupape n'accomplit pas bien la tâche de régulation parce qu'elle transmet 80 % de la pression de sortie en amont. Donc, quand la pression du réservoir passe de 0 à 1 barg par exemple, la pression au niveau du compresseur passe de 7.8 à 8.6 barg, ce qui oblige à réajuster constamment le ressort de la soupape. De plus, une soupape de sûreté est conçue pour ne s'ouvrir qu'en cas d'urgence, non pas fréquemment, et a une tendance à mal se refermer.

La purge manuelle du filtre coalescent FL3 et de l'assécheur D3 a été automatisée à l'aide d'une électrovanne. Par contre, celle-ci s'est bloquée car elle ne s'ouvrait pas assez souvent et le dessiccant s'y est solidifié, forçant le retour à la procédure manuelle.

Annexe 3 Article présenté comme exigence partielle de la maîtrise en physique



PERGAMON

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

International Journal of

HYDROGEN
ENERGY

International Journal of Hydrogen Energy III (III) III-III

www.elsevier.com/locate/ijhydene

Electric round-trip efficiency of hydrogen and oxygen-based energy storage

Etienne Bernier, Jean Hamelin*, Kodjo Agbossou, Tapan K. Bose

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, 3351, Boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières, Canada QC G9A 5H7

Abstract

An electrolyzer and a fuel cell have been integrated in a small-scale stand-alone renewable energy system to demonstrate that hydrogen can be used for long-term stationary energy storage. The economic and environmental performance of such a system is strongly related to the ability of the electrolyzer to convert electrical energy to hydrogen and the ability of the fuel cell to convert hydrogen back to electrical energy, which together define the round-trip efficiency of the whole system. One promising way to improve the efficiency as well as to decrease the capital costs of the fuel cell is to recuperate the oxygen from the electrolyzer and use it as the fuel cell oxidant instead of compressed air. This paper presents the modifications made to the system in order to implement oxygen recuperation. The round-trip system efficiency was found to be 18% with oxygen recuperation and 13.5% without it.

© 2004 Published by Elsevier Ltd on behalf of the International Association for Hydrogen Energy.

Keywords: Hydrogen; Oxygen; Electrolyzer; Fuel cell; Energy storage; Efficiency

1. Introduction

Fuel cell vehicles using electrolytic hydrogen produced from renewable energies can offer an environmentally friendly replacement to the internal combustion engine for the automotive industry. Similarly, the integration of an electrolyzer and a fuel cell can replace rechargeable batteries in stationary applications. This combination, simply referred to as hydrogen storage in this article, represents a possible solution for long-term energy storage, and has a good potential for high reliability, high safety, low maintenance and low weight. One near-term niche market is the storage of sun- and wind-generated electricity in small-scale, stand-alone systems. This scenario is the basis for the renewable energy test benches of the HRI and others [1-5].

A major performance criterion of the test bench is its ability to efficiently convert electricity to hydrogen and then

back to electricity. This is evaluated using round-trip efficiency, $\eta_{\text{round-trip}}$, a term traditionally used for batteries. In a previous publication [6], it has been demonstrated that oxygen enrichment in the fuel cell's oxidant results in higher fuel cell performance, and that recuperation of the electrolyzer oxygen by-product to use it as the fuel cell oxidant instead of compressed air is the most promising technique for a low-cost improvement of $\eta_{\text{round-trip}}$.

This paper presents a short theoretical analysis of round-trip efficiency pertaining to hydrogen storage, and the associated benefits of oxygen recuperation. It also describes the modifications made to the electrolyzer and the fuel cell for oxygen recuperation. The $\eta_{\text{round-trip}}$ is measured with and without oxygen recuperation.

2. Theory

2.1. Definition of electric round-trip efficiency

The factor $\eta_{\text{round-trip}}$ for an electrochemical energy storage system is the product of the charging efficiency by the

* Corresponding author. Tel.: +1-819-376-5011; fax: +1-819-376-5219.

E-mail address: jean.hamelin@uqtr.ca (J. Hamelin).

Nomenclature

$\eta_{\text{round-trip}}$	electric round-trip efficiency
$\eta_{\text{BoP}}(\text{el.})$	electrolyzer balance of plant efficiency
$\eta_{\text{BoP}}(\text{f.c.})$	fuel cell balance of plant efficiency
$V_{\text{cell}}(\text{el.})$	electrolyzer stack efficiency, including gas venting, converted to volts
$V_{\text{cell}}(\text{f.c.})$	fuel cell stack efficiency, including gas venting, converted to volts
DC	direct current
AC	alternating current
HHV	higher heating value of hydrogen, 1.48 V cell potential or 286 kJ/mol
LHV	lower heating value of hydrogen, 1.26 V cell potential or 243 kJ/mol
PEMFC	proton exchange membrane fuel cell
HRI	hydrogen research institute
PV	photovoltaic
WTG	wind turbine generator

discharging efficiency,

$$\eta_{\text{round-trip}} = \left[\frac{\int \dot{m} dt}{\int VI dt} \right]_c \left[\frac{\int VI dt}{\int \dot{m} dt} \right]_d, \quad (1)$$

where V is the voltage, I is the current and \dot{m} is the reactant mass flow rate. The c and d terms are integrated when the system is charging and discharging, respectively.

For hydrogen storage efficiency, Eq. (1) can be seen as the product of electrolyzer and fuel cell efficiencies [7]. However, the direct multiplication of nominal efficiencies can lead to an overestimate of $\eta_{\text{round-trip}}$ for several reasons:

- Fuel cell efficiencies are often based on LHV; electrolyzer efficiencies, on HHV.
- Cycling increases the relative importance of various losses encountered during startup and shutdown, like gas purges, and decreases the average cell temperature.
- The fuel cell provides idle power to the electrolyzer and vice versa.
- Fuel cell efficiencies quoted in scientific literature sometimes neglect current efficiency, gas losses and some ancillary power expenditure.
- With fixed-power fuel cell ancillaries, the temporary decrease in performance of a single fuel cell, like partial flooding, can decrease the stack current to a point where $\eta_{\text{round-trip}}$ decreases.
- Any point on a fuel cell polarization curve can be chosen as nominal. Expecting high cell voltages is equivalent to assuming part-load operation, undesirably increasing cost per kW. Besides, polarization curves show single-cell ideal behavior, which is not always representative of complete system behavior with temperature cycling, aging, water management effects, etc.

For these reasons, $\eta_{\text{round-trip}}$ is best evaluated experimentally, using Eq. (1) that accounts for all hidden losses when the gas flow measurements are made at the tank and the power measurements are made on the common DC bus. With oxygen recuperation, \dot{m}_{H_2} and \dot{m}_{O_2} can enter Eq. (1); $\eta_{\text{round-trip}}$ corresponds to the lowest of both results.

A possible sub-division of $\eta_{\text{round-trip}}$ is as follows:

$$\eta_{\text{round-trip}} = \eta_{\text{BoP}}(\text{el.})\eta_{\text{BoP}}(\text{f.c.})V_{\text{cell}}(\text{f.c.})/V_{\text{cell}}(\text{el.}), \quad (2)$$

where $\eta_{\text{BoP}}(\text{el.})$ is the average fraction of total input electrical energy reaching the electrolysis stack and $\eta_{\text{BoP}}(\text{f.c.})$ is the average fraction of fuel cell stack output energy available as net electrical energy. The ratio $V_{\text{cell}}(\text{f.c.})/V_{\text{cell}}(\text{el.})$ accounts for the entire stack-to-stack efficiency, and is less than the ratio between the experimental average cell voltages. Possible losses are: the activation, ohmic and mass transport overpotentials; gas and electron leaks through the electrolyte; gas leaks through the pipes and tank walls; and gas venting on purpose. In the fuel cell, the oxygen electrode is fundamentally highly irreversible, due to its slow kinetics, and $V_{\text{cell}}(\text{f.c.}) = 0.5\text{--}0.8$ V under load. Water electrolysis is also significantly irreversible, and $V_{\text{cell}}(\text{el.}) > 1.6$ V. As a side note, the second-law efficiency [8] of water electrolysis is only 83% of its HHV efficiency, and its endothermic nature is certainly not a source of free energy. Besides, hypothetical operation above 100% HHV efficiency would require a heat pump, a significant cost barrier.

2.2. Theoretical benefits of oxygen recuperation

Replacing air with pure oxygen does not have the same effect on all fuel cells. If the operating point of a fuel cell is far from the onset of mass transport losses, pure oxygen has a limited impact on power and voltage related to the logarithm of the oxygen partial pressure. However, fuel cells are commonly operated near the limiting current density imposed by oxygen diffusion in the cathode gas diffusion layer. This has undesirable consequences, such as a very irregular current density distribution and near-zero oxygen partial pressure over most of the catalyst layer, which together cause a sudden drop in cell voltage attributed to mass transport losses [9]. In this case, increasing the oxygen concentration in the oxidant is more beneficial than increasing its pressure, since the oxygen diffusion rate depends on its concentration gradient, not its pressure. With pure oxygen, the maximum available power increases significantly, being only limited by ohmic losses and heat management. In a previous publication [6], the polarization curves of the HRI fuel cell with various oxygen concentrations in the oxidant were presented. Mass transport losses were observed only at low oxygen concentrations.

Oxygen recuperation from the electrolyzer for later use in the fuel cell brings the benefits of fuel cell operation with pure oxygen, and has several impacts on the energy spent in gas compression. First, no compression is required at all if the oxygen storage pressure is less than the electrolyzer

stack pressure. Thus, oxygen recuperation is best suited to high-pressure electrolyzers, unlike the one used in this study. Second, any mechanical compression is done with low-value input electricity, not with high-value output electricity. For example, in an hypothetical system with $\eta_{\text{round-trip}} = 25\%$, a 4% energy expenditure added to the fuel cell ancillaries would decrease $\eta_{\text{round-trip}}$ to 21%, while its addition to the electrolyzer ancillaries would only decrease it to 24%. Third, the amount of gas to compress is one order of magnitude less, since the volume of air sent to a fuel cell from stoichiometry requirements is typically 10 times the volume of oxygen consumed by it. Fourth, a re-circulation pump can provide the fuel cell oxidant minimal flow required for water management. This pump has a low power consumption due to its low compression ratio, since its inlet and outlet pressure are both close to the fuel cell operating pressure, no matter its absolute value. The net effect of oxygen recuperation in terms of compression energy is an increase in $\eta_{\text{BoP}}(\text{f.c.})$ far more significant than the corresponding decrease in $\eta_{\text{BoP}}(\text{el.})$, if there is any.

Unlike air compression, which generally trades efficiency for power, oxygen recuperation increases both efficiency and power. Consequently, one can use a smaller fuel cell stack for the same-targeted power, but it may have to be adapted to handle the extra heat generated per unit volume. Even so, the $\eta_{\text{round-trip}}$ will be higher since no power is used for air compression, and no nitrogen slows down the transport of oxygen in the fuel cell.

3. Experimental set-up

The renewable energy test bench at the HRI is the basis for the experimental hydrogen storage $\eta_{\text{round-trip}}$ measurement. Table 1 lists its components and Fig. 1 describes its

schematic. The system can operate with the locally available renewable energy sources, or with any source and load pattern provided, using the programmable source and loads. During normal stand-alone operation, the batteries act as short-term energy storage, and the electrolyzer and fuel cell are started and stopped according to the batteries state-of-charge. A main algorithm has control over the power consumed by the electrolyzer and produced by the fuel cell via DC–DC converters and their associated micro controllers.

3.1. Oxygen recuperation set-up

Before introducing oxygen recuperation to the test bench, the electrolyzer rejected oxygen to the atmosphere and the fuel cell used compressed air from a laboratory pipeline as its source of oxidant. In order to implement oxygen recuperation, additional equipment was added, including a 0.9 m³ storage tank. Fig. 2 shows a simplified flow diagram of the system. To mimic the volume ratio in which hydrogen and oxygen are produced, a second oxygen tank can be added. However, the lack of oxygen storage does not affect $\eta_{\text{round-trip}}$, it only reduces the maximum discharge time. A compressor (COM2) intermittently draws oxygen from the electrolyzer atmospheric pressure buffer tank (T1) and compresses it to 7.8 atm. The oxygen then passes through a water knockout, a coalescent filter (F1), a catalytic purifier (P) to convert residual hydrogen to water, and desiccant dryers (D1 and D2). This treatment ensures that the oxygen quality is sufficient for both the tank and the fuel cell. The additions to the fuel cell system (Fig. 3) are an oxygen pressure regulator (PR), a re-circulation pump (COM1) and a cooling coil. The re-circulation pump creates a continuous flow of 63 slpm in the fuel cell oxidant channels, ensuring product water removal. The cooling of the re-circulation

Table 1
Specifications of the HRI renewable energy test bench components

Component	Specifications
Wind turbine generator	10 kW (peak), 3 ϕ permanent magnet alternator, VCS-10 - 48 V DC, Bergey—BWC Excel
Photovoltaic array	1 kW (peak) PV array, Golden Genesis GP 64 PV Modules (4S*4P) with charge controller
Electrolyzer	5 kW, alkaline electrolyzer with compressor, Stuart energy system
Buck converter	5 kW, multiphase PWM, 36–48 V, HRI System
Fuel cell system	5 kW, PEMFC Stack (MK5-E), 19–35 V, Ballard power system
Boost converter	5 kW, multiphase PWM, 24–48 V, HRI System
Controller	Energy management control system, HRI System
DC load	12 kW (programmable), water cooled, Dynaload
AC load	3 kW (programmable), California Instruments
Inverter	5 kW, Trace engineering
Batteries	42.240 kWh (32 T-105 batteries in four rows), Trojan battery
Power source	10 kW (programmable), Elgar
H ₂ storage	10 bar, 3.8 m ³
O ₂ storage	10 bar, 0.9 m ³

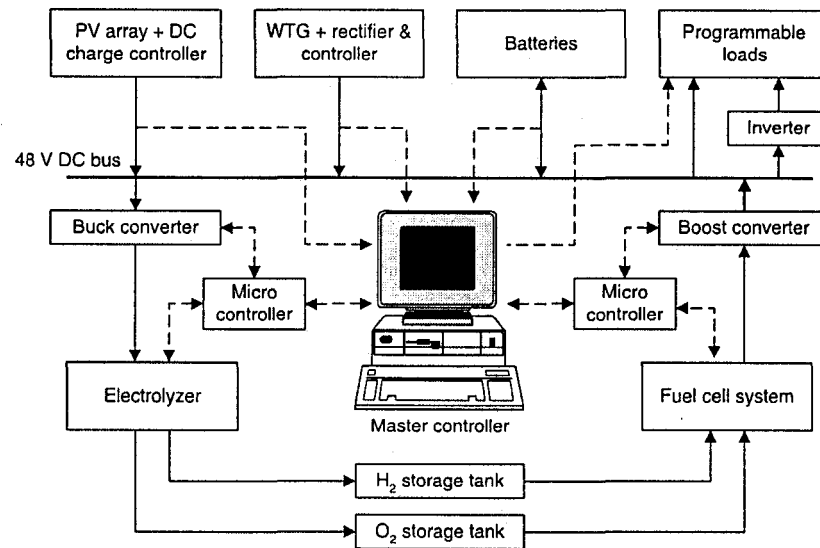


Fig. 1. Schematic of the HRI test bench.

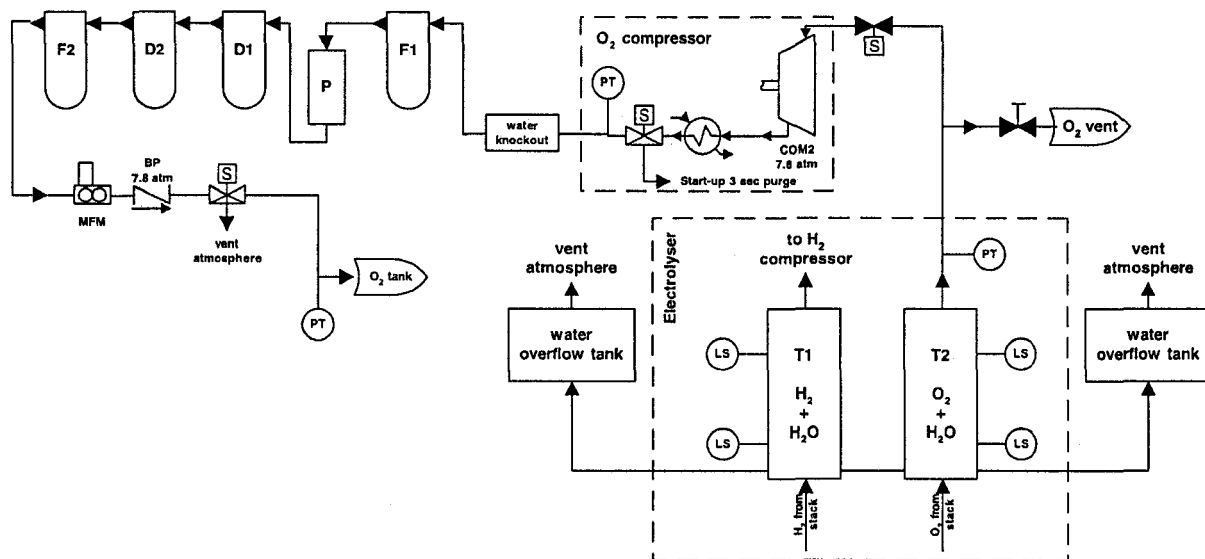


Fig. 2. O₂ recuperation simplified flow diagram where F1 and F2 are coalescent filters, P is catalytic purifier, D1 and D2 are desiccant dryers, MFC is a mass flow controller, BP is a backpressure regulator, COM2 is an oil-less re-circulation pump, T1 and T2 are pressure buffer tanks, PT are pressure transmitters, and LS are level switches.

1 loop protects the TeflonTM diaphragms of the re-circulation
pump, and produces warm water that could be used in a
3 co-generation set-up.

5 It is worth noting that oxygen recuperation does not add
significantly to the component count, especially since not
7 all the filtering may be necessary. It could even reduce it if
the electrolysis stack were pressurized, except for the additional
9 complexity and safety issues of having two separate
gas storage systems. In the HRI setup, the compressed air

installation includes a set of filters, one mass flow controller
(MFC) and one backpressure regulator (BP) that could all
11 be removed, as could the air compressor that would normally
13 exist in a stand-alone system. The cost of the oxygen
15 storage system is offset by the elimination of the compressed
17 air system, by the use of a smaller fuel cell for the same
power requirement, by the use of a smaller hydrogen tank
for the same discharge time requirement, and by the input
energy saved during operation.

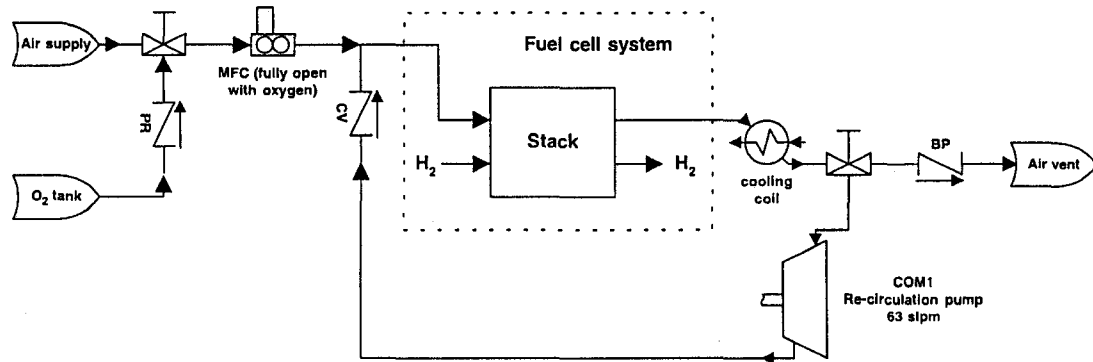


Fig. 3. Fuel cell system simplified flow diagram where PR is a pressure regulator, MFC is a mass flow controller, CV is a check valve, BP is a backpressure regulator, and COM1 is a diaphragm re-circulation pump.

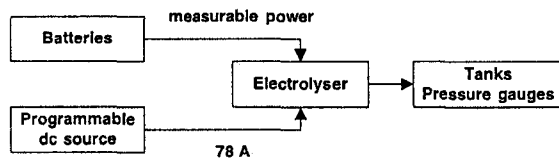


Fig. 4. Set-up for calculating charging efficiency.

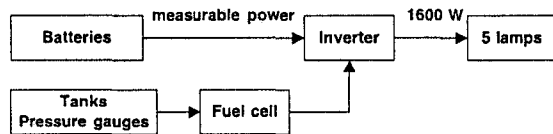


Fig. 5. Set-up for calculating discharging efficiency.

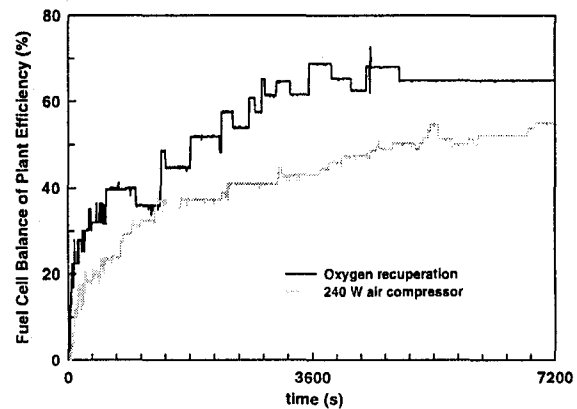


Fig. 6. The $\eta_{BOP}(f.c.)$ during fuel cell warm-up.

3.2. Efficiency measurement set-up

To evaluate $\eta_{round-trip}$ for the HRI system in a reproducible manner, renewable energies are set aside and the fuel cell and electrolyzer are operated near full-load for relatively long periods of time. When properly sized, electrolyzers and fuel cells will normally operate at least several hours at full-load, even with intermittent renewable energy sources.

The wiring of the renewable energy test bench, Fig. 1, is only partly used, as can be seen on Figs. 4 and 5. The integral of gas flow in Eq. (1) is deduced from daily tank pressure measurements. Electrical power is calculated on the DC bus from data acquired at 5 s intervals. During the charging experiment, the DC–DC buck converter is set to maximum output, which besides losses is equivalent to a direct coupling between the batteries and the electrolysis stack. During the discharging experiment, the DC–DC boost converter is set to maximize fuel cell power output, which in practice keeps the stack voltage at a predefined threshold. That threshold is determined from user experience to match the maximum current density that can be sustained for long

periods without any cell potential reversal occurring, and is correlated to fuel cell aging.

The experiment neglects rectifier and inverter losses, the power lost when both the electrolyzer and the fuel cell are idle, and the power consumed for electrolyzer coolant pumping, feed-water pumping, and computer monitoring. When oxygen recuperation is disabled, there is also a significant energy input associated with compressed air that will be addressed in the Results section.

Operating the fuel cell at constant voltage increases its voltage efficiency, but does not eliminate the inefficiencies related to warm-up. Fig. 6 shows how $\eta_{BOP}(f.c.)$ varies during the first 2 h of fuel cell operation as it warms up under a constant stack voltage. The fixed-power ancillaries, including the oxygen re-circulation pump and the hypothetical air compressor, take a significant but decreasing fraction of the available fuel cell stack power. Consequently, even for discharge cycles of several hours, the difference between real efficiency and nominal efficiency cannot be neglected.

4. Results and discussion

Table 2 summarizes data and calculation results. With oxygen recuperation, $\eta_{\text{round-trip}}$ calculated from Eq. (1) gives 18%, whether based on oxygen or hydrogen. Without oxygen recuperation, the compressed air input represents about 240 W on the performance chart of the Vairex V520 fuel cell air compressor [10], resulting in $\eta_{\text{round-trip}} = 13.5\%$. The difference in $\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$ is due to the oxygen re-circulation pump, which proportionally adds more to the fuel cell ancillary power than oxygen itself adds to the fuel cell output power; the difference in $\eta_{\text{BoP(el.)}}$ is due to the oxygen compressor. Because of the uncertainty in the content of non-empty gas tanks, $V_{\text{cell(f.c.)}}$ and $V_{\text{cell(el.)}}$ cannot be evaluated independently, but can be estimated in both cases to be 0.68 V and 2.24 V, respectively. Thus, even without any gain in $V_{\text{cell(f.c.)}}$, oxygen recuperation brings a gain in $\eta_{\text{round-trip}}$ by freeing the air compressor energy consumption.

To predict what $\eta_{\text{round-trip}}$ could be in an ideal hydrogen storage system, the following assumptions are reasonable:

- The electrolysis stack is replaced with a state-of-the-art pressurized stack with $V_{\text{cell(el.)}} = 1.64$ V.
- The fuel cell stack returns to its earlier performance of 3.8 kW on air with $V_{\text{cell(f.c.)}} = 0.61$ V, or 5 kW on pure oxygen with $V_{\text{cell(f.c.)}} = 0.78$ V [6], and is able to sustain such power outputs for several hours.
- The increase in $\eta_{\text{BoP(el.)}}$ corresponds to the elimination of compressors, giving 95%.
- The increase in $\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$ corresponds to the reduced run-time of the existing ancillaries for the same hydrogen input, yielding 85% with oxygen recuperation and 90%

without, excluding air compression. Boost converter efficiency is constant.

- The hypothetical air compressor delivers 210 slpm and draws 600 W.

The resulting $\eta_{\text{round-trip}}$ is 38% with oxygen recuperation and 26% without. Oxygen recuperation remains significantly beneficial, but this time mass transport losses spread the gain between $\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$ and $V_{\text{cell(f.c.)}}$. It should be noted that these predictions neglect the gas venting, and the decrease of $\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$ during warm-up, which however takes less time than as seen on Fig. 6, the heat generation rate being higher than before within the same stack. Marginal improvements of $\eta_{\text{round-trip}}$ could be further obtained with an optimization of the duty cycle, by using a larger-scale system, or with better systems design and integration between the electrolyzer and the fuel cell. For example, some gas purging could be eliminated, the system voltage could be matched without power electronics with an appropriate choice of number of cells, shared low-power control electronics could save additional power, and a well-insulated shared temperature bath could keep both stacks warm when idle.

The efficiency predictions of Fournier et al. [6] do not apply directly here because the authors did not account for all losses, under-estimated re-circulation pump requirements, and benefited from a younger fuel cell. Also, they associated the oxygen compressor energy consumption with the fuel cell, which is invalid according to Eq. (1), and would not even exist when using a pressurized electrolyzer. Nevertheless, their main prediction, the performance enhancement provided by oxygen recuperation, is confirmed by both the experimental results and the predictions made here.

Table 2
Data summary for a 5-day experiment

Day #	1/2/3	4/5
Oxygen recuperation	ON	OFF
Fuel cell operating pressure (atm)	2.4	2.7
Fuel cell oxidant flow (slpm)	63	60
Fuel cell voltage threshold (29 cells)	21.0	20.5
Average electrolyzer stack power (W)	3 363/3 424/0	3 527/0
Average fuel cell stack power (W)	0/0/1 757	0/1 153
Test duration (h)	7.50/6.00/8.00	8.00/7.75
Average system power in (W)	3 875/3 961/–1 173	3 975/–834
Energy in from DC bus (kWh)	29.1/23.8/–9.4	31.8/–6.46
Hydrogen in from tank (Nm ³)	–4.8/–3.8/8.7	–5.3/5.7
Oxygen in from tank (Nm ³)	–2.3/–1.9/4.2	0/0
$\eta_{\text{BoP(el.)}}$	87%	89%
$\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$ (air compression unaccounted)	67%	72%
$V_{\text{cell(f.c.)}}/V_{\text{cell(el.)}}$	30%	30%
$\eta_{\text{round-trip}}$ (air compression unaccounted)	18%	19%
$\eta_{\text{BoP(f.c.)}}$	67%	51%
$\eta_{\text{round-trip}}$	18%	13.5%

5. Conclusion

The measured round-trip efficiency of the electricity-to-hydrogen-to-electricity conversion in the HRI system, under the chosen operating conditions, is 13.5% after the introduction of a hypothetical air compressor, compared to 18% with oxygen recuperation.

Because of its electrochemical irreversibility, and because of the hassles of gas handling, the round-trip efficiency of hydrogen storage without oxygen recuperation is likely to remain below 30%. It can be appropriate for rechargeable uninterruptible power supply applications, including isolated renewable energy systems, in which the fuel cell is not used on a daily basis since batteries act as short-term energy storage. In these cases, oxygen recuperation brings a significant efficiency improvement, but should first be seen as potentially decreasing the system total cost. In most other stationary energy storage applications, especially when energy losses eventually become an incremental demand for coal-fired power plants, higher efficiencies are required, and the slow kinetics of oxygen electrodes need to be avoided. The use of reversible PEMFCs with hydrogen/halogen [11], vanadium/vanadium [12] and other appropriate fast kinetic reactant pairs can be considered.

Acknowledgements

This work has been supported in part by the Ministère des ressources Naturelles du Québec, Natural Resources Canada, Natural Sciences and Engineering Research Council

of Canada. The HRI gratefully acknowledges Ballard Power Systems for the fuel cell system and Stuart Energy Systems for the electrolyzer.

References

- [1] Jacobson R, Purcell R, Wermers D, Wood B, Donovan D, Lane D, Matheus M. Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-30535. 31
- [2] Barbir F. Proceedings of the 1999 US DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-570-26938. 33
- [3] Agbossou K, Hamelin J, Chahine R, Laurencelle F, St-Arnaud J-M, Dostie M, Laperrière A, Bose TK. Int J Renewable Energy Eng 2001;2(3):254–9. 35
- [4] Agbossou K, Chahine R, Hamelin J, Laurencelle F, Anouar A, St-Arnaud J-M, Bose TK. J Power Sources 2001;96(1): 168–72. 39
- [5] Agbossou K, Kolhe ML, Hamelin J, Bose TK. IEEE Trans Energy Convers 2003, in press. 41
- [6] Fournier M, Hamelin J, Agbossou K, Bose TK. Fuel Cells—From Fundam Syst 2002;2(2):117–22. 43
- [7] Vanhanen JP, Lund PD. Int J Hydrogen Energy 1995;20(7): 575–85. 45
- [8] Wright SE. Renewable Energy 2004;29:179–95. 47
- [9] Berning T, Djilali N. 11th Canadian Hydrogen Conference, 2001, p. 699–707. 49
- [10] http://www.vairex.com/products/vv_520.html, VAIREX Corporation, 3044 Valmont Road, Boulder, Colorado 80303, USA. 51
- [11] McElroy JF, Patwa GG. AIChE Symp Ser 1980;76(198): 123–8. 53
- [12] Joerissen L, Garche J, Fabjan C, Tomazic G. J Power Sources 2004;127:98–104. 55